Über die elektrolytische Oxydation von Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe bei Gegenwart von Mangansulfat als Sauerstoffüberträger.

Von der

Kgl. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines

Doktors der technischen Wissenschaften

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Vorgelegt von

Diplom-Ingenieur

Fritz Kritzenthaler

aus Nürnberg.

Referent: Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.

Korreferent: Prof. Dr. Gustav Schultz.

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Juli 1911.

NÜRNBERG 1911.

Gedruckt bei Benedikt Hilz.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Die nachstehende Arbeit wurde im elektrochemischen Laboratorium der hiesigen Hochschule ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Vorstande der anorganisch- und elektro-chemischen Abteilung, Herrn Professor Dr. W. Muthmann, für das fördernde Interesse, das er der Arbeit stets entgegenbrachte, aufrichtig zu danken. Ganz besonderen Dank schulde ich auch meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. H. Hofer, auf dessen Anregung hin und unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit entstand.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555409_0098

In der Literatur begegnet man bei weitem mehr elektrolytischen Reduktionsversuchen organischer Körper als Oxydationsversuchen. Dies hat seinen Grund wohl darin, daß der elektrolytische Sauerstoff viel zu energisch auf den organischen Körper einwirkt und ihn vollständig zerstört, d. h. zu Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser verbrennt und weil außerdem oft starke Verharzung eintritt. Elektrolytische Oxydationsprozesse hat man sowohl in saueren, wie in alkalischen Lösungen, sowie mit und und ohne Diaphragma ausgeführt. Von den wichtigen Versuchen auf diesem Gebiet seien die folgenden erwähnt. Law[1] benützte zur Oxydation fetter Aldehyde eine Lösung dieser in Schwefelsäure und elektrolysierte zwischen Platinelektroden. K. Elbs und O. Brunner[2] oxydierten primäre Alkohole, wobei als Zwischenprodukte Aldehyde auftraten. Versuche mit aromatischen Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe führten H. D. Law und F. M. Perkin[2] und A. Fontana und F. M. Perkin[3] aus. Bei diesen Arbeiten wurden auch Zusätze von Salzen mehrwertiger Metalle angewendet, die den elektrolytischen Sauerstoff aufzunehmen und auf den organischen Körper zu übertragen hatten. Von solchen Salzen sind Chrom-, Mangan- und Cerverbindungen benützt worden, besonders letztere mit großem Erfolg durch die Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning[4].

---

[1] Z. f. E. XI, 277.
[2] Z. f. E. VI, 654.
[3] Z. f. E. XI, 99—105; XII 884.
[4] Z. f. E. XI, 101.

Nach einem Patente der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R.-P. 163813 Z. f. E. XI, 853) entsteht bei der elektrolytischen Oxydation von Manganosulfat in Schwefelsäure bestimmter Konzentration Mangandisulfat, also ein Sulfat des vierwertigen Mangans. Dieses Mangandisulfat soll sich nach den Angaben der Patentschrift besonders zur Überführung der methylierten Benzolkohlenwasserstoffe in Aldehyde eignen. Es war nun sehr interessant zu prüfen, ob diese Reaktion sich auch vollzieht, wenn die Kohlenwasserstoffe in der manganhaltigen Schwefelsäure elektrolytisch oxydiert werden.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich daher mit der elektrolytischen Oxydation von Toluol, o-, m-, p-Xylol und Pseudocumol. Auch Benzol, Nitrobenzol, o- und p-Nitrotoluol, sowie Gemische von Benzol mit o-Xylol, und o-Xylol mit Nitrobenzol wurden der Elektrolyse unterworfen.

Dabei wurde in der Weise verfahren, daß der in der schwefelsauren Mangansulfatlösung unlösliche Kohlenwasserstoff durch kräftiges Rühren möglichst gut verteilt wurde. Wie sich herausstellte, ist die erwartete Bildung von Aldehyden aus den methylierten Kohlenwasserstoffen nicht eingetreten. Die Reaktion verlief vielmehr in dem Sinne, daß der Kohlenwasserstoff gar nicht bis zu Aldehyd oxydiert wurde, sondern daß, sobald Alkohol gebildet war, dieser unter dem kondensierenden Einflusse der Schwefelsäure sofort mit einem zweiten Molekül Kohlenwasserstoff unter Wasseraustritt reagierte. Dabei tritt aber eine außerordentlich starke Verbrennung des Kohlenwasserstoffes ein, und es finden sich große Mengen von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd unter den an der Anode entweichenden Gasen. Auch wird der elektrolytische Sauerstoff nur sehr wenig ausgenützt.

Um schließlich noch zu prüfen, ob die Angabe des Patentes betreffs der leichten Bildung von Aldehyden

durch die Einwirkung des zuvor elektrolytisch gewonnenen Mangandisulfates zutrifft, wurden auch einige Versuche ausgeführt, bei denen eine Mangansulfatlösung für sich oxydiert wurde, in welche dann der Kohlenwasserstoff eingerührt wurde.

Elektrolytische Oxydation von Manganosulfat.

Um einen Einblick in die elektrolytischen Vorgänge bei der anodischen Oxydation von Manganosulfat zu Mangandisulfat zu gewinnen, wurden zuerst einige Stromausbeutebestimmungen gemacht.

Die „Badische Anilin- und Sodafabrik“ [1] verwendet bei der elektrolytischen Oxydation von Manganosulfat zu Mangansuperoxydsulfat eine Anodenflüssigkeit, in welcher 400 Teile feingepulvertes $MnSO_4 . 4\ H_2O$ in 3000 Volumteilen Schwefelsäure von 45° Bé gelöst sind. Es sei hier gleich bemerkt, daß sich diese Menge Manganosulfat in der angegebenen Menge Schwefelsäure nicht vollständig löst.

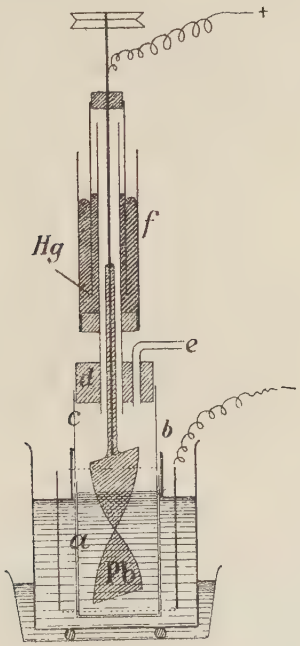
Für die folgenden Versuche wurde die oben beschriebene Anodenflüssigkeit verwendet. Der Apparat bestand aus einem Becherglas zur Aufnahme der Kathodenflüssigkeit (H_2SO_4 von 45° Bé), einer Tonzelle als Anodenraum (250 ccm) und zwei Bleielektroden. Die Anode, deren einseitige Oberfläche ca. 0,5 qdcm betrug, diente gleichzeitig als Rührer. Das Becherglas stand in einem Wasserbade, sodaß die Temperatur im Anodenraum auf 55—60° C gehalten werden konnte. Elektrolysiert wurde mit 5 Amp. Stromdichte.

Zur Bestimmung der Stromausbeute wurde in den Stromkreis ein Knallgasvoltameter eingeschaltet und die darin entwickelte Knallgasmenge, sowie die aus dem Anodenraum entweichende Sauerstoffmenge gemessen. Wegen der Gasmessungen war es notwendig den Anodenraum luftdicht gegen die Atmosphäre abzuschließen. Dies geschah in folgender Weise:

Wie aus Figur 1 ersichtlich, wurde die Tonzelle *a* durch einen Gummischlauch *b* mit einem kurzen Glasstück *c* ver-

[1] Z. f. E. XI, 1905.

bunden, das durch einen zweifach durchbohrten Gummistopfen *d* verschlossen ist. Das Glasstück *c* wurde aufgesetzt um die Anodenflüssigkeit beobachten zu können. Die eine Bohrung des Stopfens diente für das Gasableitungs-



Figur 1.

rohr *e*, die andere für den luftdicht arbeitenden Rührer *f*. Das Glasstück *c* wurde durch eine Klammer festgehalten.

Die aus dem Knallgasvoltameter entweichenden Gase wurden in einem mit dem Hals unter Wasser tauchenden und mit Wasser gefüllten Literkolben aufgefangen. Zum Zwecke einer genauen Gasmessung war die Ausgußmarke des Kolbens am Niveau der Absperrflüssigkeit. Das

Anodengas wurde in graduierten Büretten von 100 ccm Fassungsraum aufgefangen. Es wurden zwei Büretten, welche mit einem T-Rohr verbunden waren, angewendet. Nachdem die eine Bürette gefüllt war, wurde sie abgesperrt und die andere eingeschaltet.

Versuche, bei denen eine frische Lösung bei 5 Amp. Stromdichte je 40 Minuten lang elektrolysiert wurde, gaben folgende Stromausbeuten:

Versuch	Knallgas	Anodengas	Stromausbeute
	ccm	ccm	%
1	1000	80	76,0
2	1000	55	83,5
3	1000	98	70,6

Durch Titrieren eines Teiles der Lösung des dritten Versuches mit Oxalsäure und Kaliumpermanganat wurde ein Gehalt von 0,2996 g disponiblen Sauerstoffs gefunden, entsprechend 72,6 % Stromausbeute (333,3 ccm Sauerstoff aus Knallgas; $t = 17{,}5^{0}$, $b = 715$ mm, $h = 14{,}856$ mm).

Die Reaktion verläuft also trotz der gleichen Versuchsbedingungen sehr unregelmäßig und die Stromausbeute erreichte niemals 100 %. Es findet also neben der Oxydation des Mangansulfats stets Sauerstoffentwicklung statt. Bei längerer Elektrolysendauer nahmen die Stromausbeuten allmählich ab, wie dies aus folgender Tabelle ersichtlich ist.

$J_{D100} = 5$ Amp.

Nach Minuten	Knallgas	Anodengas	Stromausbeute
	ccm	ccm	%
40	1000	98	70,6
80	1000	162	51,4
115	1000	197	40,8
145	1000	250	24,9

Die Abnahme der Stromausbeute hat ihren Grund darin, daß mit der Zunahme der Konzentration an höheren Mangansulfaten das Oxydationspotential der Lösung steigt, der an der Anode entwickelte Sauerstoff also weniger leicht aufgenommen werden kann.

Daß durch die Anwendung höherer Stromdichten die Stromausbeuten noch rascher heruntergedrückt werden, zeigt folgende Reihe von Versuchen, bei welcher mit 9 Amp. Stromdichte eine Stunde lang gearbeitet wurde.

$J_{D100} = 9$ Amp.

Nach Minuten	Knallgas ccm	Anodengas ccm	Stromausbeute %
20	1000	124	62,7
40	1000	200	40,0
60	1000	315	5,4

Wie diese Versuche zeigen, findet bei der Oxydation des Mangansulfats selbst zu Beginn des Versuches schon Sauerstoffentwicklung statt. Dieser Umstand ist natürlich für eine günstige Übertragung des Sauerstoffes durch die höheren Manganoxyde sehr mißlich, da der zu oxydierende Körper durch den frei auftretenden Sauerstoff leicht verbrannt wird und Substanzverluste eintreten. Es mußte also damit gerechnet werden, daß die Reaktionen nur mit schlechter Ausbeute und in komplizierter Weise verlaufen werden. Die Versuche wurden aber trotzdem weitergeführt, da es außerordentlich wichtig war, festzustellen, in welcher Weise unter diesen besonderen Bedingungen der Sauerstoffübertragung die Oxydation vor sich geht.

Oxydation von Toluol.

Zunächst führte ich einige Vorversuche aus, um mich über die Erscheinungen zu orientieren, die bei der Elek-

trolyse von Manganosulfat bei Gegenwart von Toluol auftreten.

Diese Versuche wurden im selben Apparate wie die Oxydationsversuche mit Manganosulfat allein ausgeführt, jedoch mit der Abänderung, daß die Tonzelle nicht verschlossen wurde, um die auftretenden Veränderungen beobachten zu können. Stromausbeutemessungen ließen sich dabei allerdings nicht ausführen.

Im Anodenraum wurden ca. 200 ccm einer schwefelsaueren Manganosulfatlösung[2] mit 10 g Toluol vom Siedepunkt 110° unter kräftiger Mischung durch den Anodenrührer der Stromeinwirkung unterworfen. Nachdem mit 1 Amp. Stromstärke 5 Stunden lang elektrolysiert worden war, wurde der Strom unterbrochen. Kurz nach Einschalten des Stromes färbte sich die Anodenflüssigkeit rosa, ein Zeichen, daß Oxydationsprodukte des Manganosulfats entstanden waren. Die Färbung wurde gegen Schluß der Elektrolyse intensiver. Auf der Flüssigkeit hatten sich geringe Mengen harziger Produkte angesammelt, während das Öl fast vollständig verschwunden war. Die schwefelsaure Lösung roch schwach nach Toluol, außerdem war der Geruch von Bittermandelöl bemerkbar.

Bei einem weiteren Versuch wurde nun mit einer Stromdichte von 2 Amp. gearbeitet. Um die bei der Elektrolyse entstehenden einfachen Oxydationsprodukte vor weiterer Oxydation resp. Verharzung möglichst zu schützen, vergrößerte ich die Menge des Toluols auf 20 g. Ferner wurde auf die Tonzelle zur Verhütung der zu raschen Verflüchtigung von Toluol ein Korkstopfen aufgesetzt und die durch die Bohrung eingeführte Stange des Rührers, so gut es ging, mit einem Stückchen Gummischlauch gedichtet. Nach 5 Stunden wurde die Elektrolyse unterbrochen und die Anodenflüssigkeit, auf der ein

[2] Z. f. E. XI, 1905.

gelbbraunes schmieriges Produkt schwamm, der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das schwachmilchige Destillationsprodukt roch nach Toluol und nach Spuren von Benzaldehyd. Die Menge des letzteren war aber so gering, daß die Reaktion mit ammoniakalischer Silberlösung, wenigstens in einwandfreier Weise, nicht eintrat. Das Destillat reagierte schwach sauer. Die im Destillierkolben zurückgebliebene Flüssigkeit wurde mit Äther ausgeschüttelt, der Ätherauszug mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet, filtriert und dann verdunsten lassen. Es war zu vermuten, daß infolge weitgehender Oxydation statt Benzaldehyd Benzoësäure entstanden sein könnte. Um diese nachzuweisen, wurde der zähe, dunkelrot gefärbte Rückstand bei 120 bis 150° der Sublimation unterworfen. Es trat aber nur eine geringe Menge eines weißen, flimmernden Sublimates auf, sodaß nur eine Schmelzpunktbestimmung ausgeführt werden konnte. Diese ergab einen Schmelzpunkt von 120,5°, sodaß also der vorliegende Körper in der Tat Benzoësäure war. Bei der Sublimation war eine dunkelrotbraun gefärbte schmierige Masse zurückgeblieben, die immer noch sauer reagierte; denn mit einer kalt bereiteten Natriumbikarbonatlösung behandelt, löste sie sich fast vollständig mit dunkelrotbrauner Farbe auf. Aus dieser Lösung fiel durch Versetzen mit überschüssiger Salzsäure ein Körper in Form amorpher, rotbrauner Flocken wieder aus. Es waren also noch andere sauere Produkte entstanden; ihre Menge war aber gering und reichte zu einer genaueren Untersuchung nicht aus, da die Reinigung des harzigen Körpers auf einfache Weise nicht gelang. Die an der Anode entweichenden Gase wurden zunächst nicht untersucht.

Da diese Versuche nur geringe Hoffnung erweckten, einfache Reaktionsprodukte aus dem Toluol zu erhalten, wandte ich mich sofort der Untersuchung höherer Kohlenwasserstoffe zu. Dabei ergaben sich nun Anhalts-

punkte, daß auch beim Toluol nähere Oxydationsprodukte entstehen müßten. Es wurde daher das Toluol von neuem bearbeitet und die bei den anderen Kohlenwasserstoffen gewonnenen Erfahrungen zu grunde gelegt.

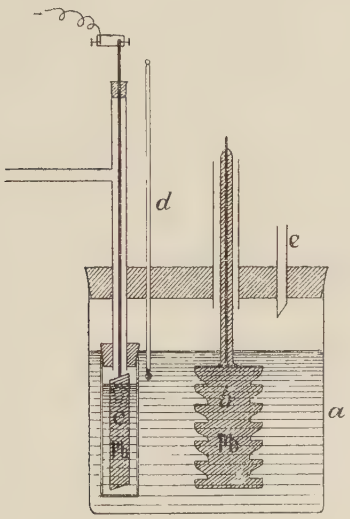
Als großer Mißstand erwies sich die Tatsache, daß beim Arbeiten mit offener Zelle das an der Anode entweichende Gas nicht untersucht werden konnte, und daß sich der weitaus größte Teil des Kohlenwasserstoffs durch die fortwährende Berührung mit der Außenluft verflüchtigte und so der Oxydation entzogen wurde. Auch als später die Zelle durch Anbringen eines gasdicht arbeitenden Rührers verschlossen wurde, war der Verlust an Kohlenwasserstoff noch ganz beträchtlich, da letzterer durch die poröse Tonzelle diffundierte. Ferner konnte der sich im Anodenraum abwickelnde Prozeß schlecht beobachtet werden. Diese letzteren Mängel wurden durch Anordnung der Tonzelle als Kathodenraum vermieden. Da das in der Anodenflüssigkeit ungelöst gebliebene Mangansulfat auf den Gang des Prozesses ohne Einwirkung war, wurde im folgenden eine Anodenflüssigkeit verwendet, die aus einer bei 55° eben gesättigten Lösung von Manganosulfat 4 aq. in 55 %iger Schwefelsäure bestand. Sehr vorteilhaft war es noch, einen großen Überschuß an Kohlenwasserstoff anzuwenden, um durch Auflösen des entstandenen Oxydationsproduktes dasselbe vor Verharzung oder weitergehender Oxydation möglichst zu schützen.

Die im Folgenden angewandte Apparatur ist aus Figur 2 ersichtlich.

Als Elektrolysiergefäß diente ein ca. 500 ccm fassendes, viereckiges Akkumulatorenglas *a*, das durch einen viermal durchbohrten Gummistopfen verschlossen war. Die Bohrungen nahmen den gasdicht arbeitenden Rührer *b*, die Kathodenzelle *c*, das Thermometer *d* und das Gasableitungsrohr *e*, welches gleichzeitig einen kleinen Kühler bildete, auf.

Die Oxydation des Kohlenwasserstoffes läßt sich, wie Versuche zeigten, zwar schon bei Stromdichten von 1—2 Amp. ausführen; um jedoch die Elektrolyse an einem Tag beendigen zu können, wählte ich eine Stromdichte von 5 Amp.

Bei 2 Versuchen wurden 50 resp. 70 g Toluol verwendet und die Elektrolyse $5^1/_2$ bezw. $7^1/_2$ Stunden lang



Figur 2.

durchgeführt. Die an der Anode entstehenden Mengen Sauerstoff betragen nach dem Faradayschen Gesetz 4,6 bezw. 5,6 g, durch welche 13,2 resp. 16,1 g Toluol in Benzaldehyd verwandelt werden könnten. Sofort nach Einschalten des Stromes färbte sich die Anodenflüssigkeit schwach rot; die Färbung ging aber allmählich in grau-

braun über, das sich bis zum Schlusse nicht mehr weiter veränderte.

Nachdem die Elektrolyse ca. 1½ Stunden im Gange war, wurde das an der Anode entweichende Gas analysiert. Es bestand aus 82,0 % Kohlendioxyd, 2,8 % Sauerstoff und 11,6 % Kohlenoxyd. Es ist daraus ersichtlich, daß die Oxydation des Kohlenwasserstoffes eine sehr energische ist, sodaß er stark verbrannt wird. Der an der Anode frei auftretende Sauerstoff zeigt auch, daß die Sauerstoffübertragung keine vollständige ist.

Die Verarbeitung der beiden Anodenflüssigkeiten geschah in der Weise, daß das auf der Flüssigkeit schwimmende Öl, welches noch viel unverändertes Toluol enthielt, im Scheidetrichter abgehoben und die schwefelsaure Lösung öfters mit Äther ausgezogen wurde. Der ätherische Auszug wurde mit dem Öl vereinigt. Um etwa gebildete Aldehyde und Säuren zu entfernen, wurde nach dem Abtreiben der Hauptmenge des Äthers im Kohlensäurestrom der Rückstand zuerst mit einer überschüssigen Menge von kaltbereiteter Natriumbikarbonatlösung und weiterhin mit saurer Natriumbisulfitlösung geschüttelt. In die Natriumbikarbonatlösung gingen der Hauptsache nach harzige Anteile über, welche dieselbe auffallend intensiv rot färbte. Die Natriumbikarbonatlösung wurde nun auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, der Rückstand pulverisiert und zur Entfernung harziger Bestandteile mehrmals mit Äther extrahiert. Nach dieser Behandlung wurde der Salzrückstand in Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure im Überschuß versetzt. Es schied sich dabei wieder ein rot gefärbtes, flockiges Produkt ab, welches mit Äther aufgenommen wurde. Nach dem Verdunsten des Ätherauszuges blieb eine rotbraune harzige Masse zurück, auf der sich zahlreiche glänzende, weiße Flitterchen ausgeschieden hatten. Durch eine Schmelzpunktbestimmung, welche den Schmelzpunkt 119°

ergab, ließen sich dieselben mit Sicherheit als Benzoësäure identifizieren.

Der Natriumbisulfitauszug des bei der Elektrolyse erhaltenen Öles wurde zuerst größtenteils mit saurer Natriumkarbonatlösung neutralisiert und dann mit einer Natriumkarbonatlösung bis zur alkalischen Reaktion versetzt, worauf mit Äther extrahiert wurde. Der ätherische Auszug wurde mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und der Äther nach dem Filtrieren verdunsten lassen. Es blieb eine geringe Menge eines schwach gelbgefärbten, nach bitteren Mandeln riechenden Öls zurück. Eine Probe des Öls gab mit ammoniakalischer Silberlösung die Aldehydreaktion. Der Rest des Öles ging nach einigem Stehen an der Luft in Kristalle über, die sich durch den Schmelzpunkt 120° als Benzoësäure zu erkennen gaben.

Nachdem aus dem Ätherextrakt der Anodenflüssigkeit Aldehyde und Säuren entfernt waren, wurde der Rückstand der Destillation im Kohlensäurestrom unterworfen. Dadurch wurde zuerst die Hauptmenge des unveränderten Toluols entfernt; da aber beim Steigen der Temperatur über den Siedepunkt des Toluols Zersetzung eintrat, wurde unterbrochen und der Rest in Vakkuum destilliert. Hierbei ging noch kurze Zeit bei 14 mm Druck zwischen 25—30° unverändertes Toluol über; dann stieg die Temperatur rasch auf 100°, hierauf allmählich weiter, sodaß eine Fraktion zwischen 100 und 160° (14 mm) aufgefangen werden konnte, deren Menge ca. 4 g betrug. Bei 142° ging der größte Teil dieser Fraktion über. Bei weiterem Erhitzen erreichte das Thermometer rasch 230°, wobei sich zwischen 230 und 260° im Ansatzrohr des Fraktionierkolbens ein zähes, rotgefärbtes Öl festsetzte, aus dem sich später weiße, strahlenförmig angeordnete Kriställchen ausschieden. Über 260° trat Zersetzung ein. Im Fraktionierkolben blieb eine dunkle, teilweise verkohlte Masse zurück.

Von Interesse war nun das zwischen 100 und 160° übergegangene Öl. Zur weiteren Reinigung wurde dasselbe nochmals im Vakkuum fraktioniert destilliert; dabei wurde nochmals etwas Toluol abgetrennt und die Hauptmenge der Substanz bei einer Temperatur von 142—145° unter 11 mm Druck als ein gelblich gefärbtes, schweres, stark lichtbrechendes Öl von brenzlichem Geruch gewonnen. Dasselbe zeigte neutrale Reaktion. Zuerst führte ich eine Elementaranalyse aus um festzustellen, ob der Körper neben Kohlenstoff und Wasserstoff auch noch Sauerstoff enthält.

0,2307 g Substanz gaben:
0,7791 g CO_2 und 0,1590 g H_2O.
Entsprechend: 92,11 % C und 7,67 % H.

Da die Summe beider Bestandteile 99,78 % beträgt, so ist das Öl zweifellos ein Kohlenwasserstoff. Berechnet man durch Division der Prozentzahlen durch die Atomgewichte das Atomzahlverhältnis, so ergibt sich, daß er die allgemeine Formel C_nH_{2n} besitzen muß. Über die Konstitution derartiger Kohlenwasserstoffe soll erst beim o-Xylol (s. S. 27) einiges berichtet werden.

Die Identifizierung des bei der Vakkuumdestillation zwischen 230 und 260° gewonnenen kristallinischen Körpers, der nur in geringer Menge vorhanden war, ließ sich leider nicht bewerkstelligen. Er wurde zur Entfernung schmieriger Massen auf dem Tonteller abgepreßt, zeigte jedoch bei der Schmelzpunktbestimmung keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern sinterte bei 115° und schmolz zwischen 134 und 138°. Eine weitere Reinigung zur genauen Feststellung des Schmelzpunktes war nicht möglich.

Zum Schlusse wurde noch festgestellt, ob in der ausgeätherten schwefelsauren Anodenflüssigkeit noch weitere organische Bestandteile gelöst sind, die der Natur der Sache nach wohl nur organische Säuren sein konnten.

Sie wurde mit festem Natriumkarbonat im Überschuß versetzt und dann auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der bräunlich gefärbte Trockenrückstand wurde nach dem Pulverisieren zur Entfernung harziger Körper mehrmals mit Äther ausgezogen. Eine Probe des Salzrückstandes ließ nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure einen intensiven Geruch nach Essigsäure erkennen. Diese Säure wurde auch noch dadurch nachgewiesen, daß ein Teil der Trockensubstanz mit arseniger Säure verrieben und dieses Gemisch in einem Reagentienrohr erhitzt wurde. Dabei trat der charakteristische Geruch des Kakodyloxydes auf. Außer Essigsäure konnten andere organische Säuren nicht gefunden werden.

o-Xylol.

Das zu den Versuchen verwendete o-Xylol war reinstes Produkt von Kahlbaum und besaß den Siedepunkt 143°.

Die Oxydation wurde in dem Apparat wie Figur 1 zeigt bewerkstelligt. Die schwefelsaure Mangansulfatsulfatlösung wurde in einer Menge von 250 ccm angewendet und die Versuche stets mit einer Stromdichte von 5 Amp. ausgeführt.

Beim ersten Versuch wurden 20 g o-Xylol der Anodenflüssigkeit zugefügt. Sofort nach dem Einschalten des Stromes trat Gasentwicklung ein. Das Gas wurde in bekannter Weise aufgefangen und seine Zusammensetzung durch Gasanalyse von Zeit zu Zeit bestimmt. In der nachfolgenden Tabelle ist die prozentische Zusammensetzung des Anodengases, die es nach Entwicklung der in der ersten Spalte angegebenen Gasmenge besaß, eingetragen.

Anodengas ccm	Kohlensäure %	Sauerstoff %	Kohlenoxyd %	Luftstickstoff %
100	9,1 (7,1)	84,8 (70,9)	6,1 (4,8)	(17,2)
800	21,0	70,6	5,6	2,8
1500	54,8	35,0	9,0	1,2
1700	74,0	16,0	8,8	1,2
2100	77,2	12,7	8,1	2,0
2600	75,8	10,4	12,6	1,2
2900	78,0	9,6	11,1	1,3
3100	73,5	14,3	11,0	1,2

Zu Beginn des Prozesses bestand das an der Anode gebildete Gas in der Hauptsache aus Sauerstoff; während später eine kräftige Kohlensäure- und Kohlenoxydentwicklung einsetzt. Es liegt also nahe anzunehmen, daß zu Beginn des Prozesses die Oxydation nicht in demselben Maße zur Aufsprengung und Verbrennung des Benzolkernes führt, sondern sich stärker auf die Seitenketten des Xylols richtete.

Durch ein in den Stromkreis eingeschaltetes Knallgasvoltameter wurde festgestellt, daß auf je 1000 ccm entwickeltes Knallgas ca. 200 ccm Anodengas auftreten, woraus sich bei einem durchschnittlichen Gehalt von 9,0 % Sauerstoff im Anodengas ergibt, daß ca. 5,5 % des an der Anode freiwerdenden Sauerstoffes an der Oxydation überhaupt nicht teilnehmen. Es ist nicht uninteressant, zu berechnen, wieviel Xylol bei dem Oxydationsprozeß vollständig verbrannt wurde. Nimmt man für diese Rechnung einen durchschnittlichen Gehalt von 74,0 % Kohlensäure und 8,8 % Kohlenoxyd an, so ergeben sich ca. 1,5 g Xylol, also eine verhältnismäßig geringe Menge.

Während der ganzen Dauer der Elektrolyse konnte eine Rotfärbung des Elektrolyten nicht bemerkt werden, woraus folgt, daß die Oxydation des Xylols leichter erfolgt und die intermediär sich bildenden höheren Man-

gansulfate ihren Sauerstoff sehr leicht auf den Kohlenwasserstoff übertragen.

In gleicher Weise wurde noch ein weiterer Versuch mit 20 g o-Xylol ausgeführt, um mehr Material für die Untersuchung zu erhalten. Sonderbarerweise gab eine Gasanalyse, nachdem 800 ccm Anodengas entwichen waren, im Vergleich zum ersten Versuch erheblich andere Resultate. Während das im ersten Fall erhaltene Gas im selben Zeitpunkt (s. S. 22) aus 21,0 % Kohlensäure, 70,6 % Sauerstoff und 5,6 % Kohlenoxyd bestand, enthält es, wie aus untenstehender Tabelle ersichtlich, bei dem ganz analogen Versuch 79,8 % Kohlensäure, 8,7 % Sauerstoff und 10,6 % Kohlenoxyd.

Anodengas ccm	Kohlensäure %	Sauerstoff %	Kohlenoxyd %	Luftstickstoff %
800	79,8	8,6	10,6	1,0
1000	78,8	9,4	9,8	2,0
1200	80,8	8,9	9,5	0,8
1400	79,4	10,2	9,6	0,8
1600	80,2	9,5	9,3	1,0
1800	80,1	9,3	9,6	1,0
2000	80,7	9,1	9,1	1,1
2400	82,3	7,3	9,4	1,0

Die bei den Versuchen enthaltenen Anodenflüssigkeiten wurden vereinigt.

Verarbeitung der Anodenflüssigkeit.

Die Anodenflüssigkeit, in der sich harzige Produkte und nur noch wenig Öl befand, wurde mit Wasser verdünnt und hierauf ein kräftiger Wasserdampfstrom durchgeleitet. Bald nach Beginn der Destillation ging ein schwach gelbgefärbtes Öl über, das nach Xylol roch. Die

Destillation wurde so lange fortgesetzt, bis ein klares Destillat erhalten wurde. Im Destillationsrückstand befanden sich nur harzige Massen, aus welchen nichts mehr isoliert werden konnte. Die in der Vorlage aufgefangene milchige Flüssigkeit reagierte sauer und wurde deshalb zuerst mit Natriumbikarbonat im Überschuß versetzt. Das suspendierte Öl wurde hierauf mehrmals mit Äther ausgeschüttelt.

Die nach Extraktion erhaltene wässerige, mit Natriumbikarbonat neutralisierte Lösung wurde, um die darin befindlichen Säuren aufzufinden, auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Zur Prüfung auf Ameisensäure wurde ein Teil des Trockenrückstandes in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit Quecksilberchloridlösung erwärmt. Es trat aber eine Reaktion nicht ein; deshalb ist Ameisensäure nicht vorhanden. Beim Erhitzen einer mit Arsenik verriebenen Probe bildete sich Kakodyloxyd, womit Essigsäure nachgewiesen ist. Dieselbe konnte auch beim Versetzen der Trockensubstanz mit verdünnter Schwefelsäure durch den Geruch konstatiert werden.

Der Ätherauszug wurde zur Extraktion von Aldehyden mit einer konzentrierten Natriumbisulfitlösung behandelt. Bei der Verarbeitung der Bisulfitlösung in schon besprochener Weise trat eine Abscheidung oder Trübung nicht ein, noch konnte durch Extrahieren mit Äther irgend eine mit einer Silberlösung reagierende Substanz ausgezogen werden. Aldehyde waren infolgedessen bei der Oxydation des o-Xylols nicht entstanden.

Die nach der Behandlung mit Natriumbisulfitlösung zurückgebliebene ätherische Lösung wurde nach dem Waschen mit Wasser mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet, letzteres abfiltriert und der Äther abdestilliert. Es blieb ein rotbraunes, schweres Öl zurück, welches der fraktionierten Destillation unterworfen wurde. Da jedoch bei Atmosphärendruck in der Nähe von 168° Zersetzung

eintrat, wurde der Rest des im Fraktionierkölbchen befindlichen Öles im Vakkuum destilliert. Dabei wurde eine nahezu konstant siedende Fraktion zwischen 174—175° C bei 16 mm Druck in einer Menge von ca. 4 g gewonnen. Das erhaltene Öl war dickflüssig, etwas gelblich gefärbt und besaß einen schwach brenzlichen Geruch. Als dann bei weiterer Steigerung der Temperatur auf ungefähr 190° Zersetzung eintrat, wurde die Destillation unterbrochen. Im Kölbchen war noch eine geringe Menge eines zähen, dunklen Rückstandes, der wegen seiner harzigen Natur nicht weiter verarbeitet werden konnte.

Oxydation von o-Xylol bei Gegenwart von Ferrosulfat.

Bevor die weitere Untersuchung des zwischen 174 bis 175° siedenden Öles geschildert werden soll, sei hier noch ein weiterer Oxydationsversuch angeführt, bei dem die Anodenflüssigkeit außer Mangansulfat noch einen Zusatz von Ferrosulfat erhielt. Dieser Zusatz sollte den Zweck haben die oxydierende Wirkung abzuschwächen, um die starke Verbrennung des Kohlenwasserstoffes möglichst zu vermeiden.

Die Lösung wurde in der Weise hergestellt, daß 16 g Manganosulfat 4 aq. und 2 g Ferrosulfat 7 aq. in fein gepulvertem Zustande bei Siedehitze in 220 ccm 55%iger Schwefelsäure gelöst wurden; dann wurde auf 55° abgekühlt, wobei eine Ausscheidung nicht stattfand. Diese Lösung wurde im Apparat (Figur 1) mit 10 g o-Xylol bei 5 Amp. Stromdichte unter kräftigem Rühren der Elektrolyse unterworfen. In gleicher Weise wurden noch 3 weitere Portionen verarbeitet. Bei diesen Versuchen wurde im Gegensatz zu den übrigen die Elektrolyse nicht so lange fortgesetzt, um zu verhüten, daß die

Oxydationsprodukte durch die heiße, verhältnismäßig konzentrierte Schwefelsäure verharzt werden. Die Elektrolyse wurde demnach durchschnittlich auf 4½ Stunden herabgesetzt. Gasanalysen, die nach dem Entweichen von 300 ccm Anodengas ausgeführt wurden, lieferten folgende Werte:

Anodengas ccm	Kohlensäure %	Sauerstoff %	Kohlenoxyd %	Luftstickstoff %
400	57,0	26,2	9,5	7,3
600	73,9	14,9	9,0	2,2
800	75,0	15,2	8,3	1,5
1000	75,5	15,0	8,0	1,5
1200	74,5	16,1	8,1	1,4
400	74,6	15,4	8,7	1,3
600	71,4	18,9	8,5	1,2
800	72,3	18,4	8,1	1,2
1000	74,0	16,7	8,1	1,2
1200	75,2	15,7	9,7	1,2

Bei jedem Versuch wurden an der Anode ungefähr 1300 ccm Gas entwickelt. Vergleicht man die Analysenresultate auf Seite 23 mit diesen, so fällt auf, daß bei jenem Versuch der Kohlensäuregehalt des Anodengases ca. 5,8 % höher, der Sauerstoffgehalt ca. 6 % niedriger ist, während der Kohlenoxydgehalt fast der gleiche ist. Die Anwesenheit von Ferrosulfat vermag also in der Tat die Verbrennung des Xylols abzuschwächen, trotzdem die Menge des entwickelten freien Sauerstoffes größer ist als ohne diesen Zusatz.

Verarbeitung der Anodenflüssigkeit.

Die Anodenflüssigkeiten wurden bei dieser Versuchsreihe direkt mit Äther ausgeschüttelt, die ätherischen Lösungen vereinigt und mit Natriumbikarbonat- und

Natriumbisulfitlösung behandelt. In der zur Trockne eingedampften Natriumbikarbonatlösung wurden nur geringe Mengen Essigsäure nachgewiesen. Aldehydische Körper waren in Spuren vorhanden und nur durch den Geruch wahrnehmbar. Die mittelst geglühten Natriumsulfates getrocknete ätherische Lösung wurde durch Destillation auf dem Wasserbade vom Äther befreit und der Rückstand, ein dunkelrot gefärbtes Öl, im Vakkuum destilliert. Nachdem auf 20 mm Druck evakkuiert war, destillierte das unveränderte o-Xylol zwischen 25 und 30° rasch über. Nun ging der Druck noch einige Millimeter zurück, während die Temperatur rasch in die Höhe stieg, bis schließlich bei 16 mm und 170—180° eine zweite Fraktion aufgefangen wurde. Bei höherer Temperatur trat wiederum Zersetzung des harzigen Kolbenrückstandes ein. Die zweite Fraktion nochmals destilliert lieferte ein schwach gelb gefärbtes, schwer bewegliches Öl, dessen Siedepunkt unter 16 mm Druck bei 174—175° liegt. Dieser Körper dürfte mit dem schon früher aus o-Xylol gewonnenen Öl identisch sein, denn beide besitzen denselben Siedepunkt. Die Ausbeute betrug ungefähr 7 g, welche von der des Versuches ohne Anwendung von Ferrosulfat nicht viel abweicht. Das Ferrosulfat hat folglich keinen wesentlichen Einfluß auf die Ausbeute an Öl ausgeübt.

Untersuchung des Öles.

Um zu erfahren, welche prozentische Zusammensetzung die bei diesen Versuchen entstandenen Öle haben, wurden zunächst einige Elementaranalysen ausgeführt.

Der bei der Oxydation ohne Anwendung von Ferrosulfat gewonnene Körper ergab folgende Resultate:

I. 0,1995 g Substanz lieferten:
0,6673 g CO_2 und 0,1616 g H_2O.

II. 0,1992 g Substanz lieferten:
0,6652 g CO_2 und 0,1612 g H_2O.

Entsprechend:

I. 91,22 % C und 9,08 % H.
II. 91,07 % C und 9,07 % H.

Aus den Analysen folgt, daß ein Kohlenwasserstoff vorliegen muß. Nimmt man an, daß die Kohlenstoffatome im Xylol unverändert geblieben sind, so müßte die Atomzahl des Kohlenwasserstoffs in dem neuen Körper durch 8 teilbar sein. Die einfachste Formel, welche sich aus den Analysenwerten berechnen läßt, ist C_8H_9. Da ein solcher Körper aber nicht existenzfähig ist, so kann die Formel nur ein Polymeres der obigen vorstellen.

Es war also notwendig, das Molekulargewicht des Öles zu bestimmen. Diese Bestimmung wurde nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigungsmessung nach Beckmann mit Benzol ausgeführt. Sie ergab folgende Resultate.

Benzol:	14,7110	g,
Substanz:	0,2368	g,
resp.:	0,3570	g.

Gefrierpunktserniedrigung

für 0,2368 g Substanz:	0,400	°,
für 0,3570 g „ :	0,602	°.

Setzt man in die Formel: $M = K \frac{S}{\Delta L}$ die Werte ein, so ergibt sich für 0,2368 g Substanz

$$M = 5000 \cdot \frac{0{,}2368}{0{,}4 \cdot 14{,}711} = 201;$$

für 0,3570 g Substanz:

$$M = 5000 \cdot \frac{0{,}3570}{0{,}602 \cdot 14{,}711} = 201.$$

Da das Molekulargewicht von C_8H_9 = 105, so hat also der vorliegende Körper die Zusammensetzung $C_{16}H_{18}$ entsprechend dem Molekulargewicht 210.

Die empirische Formel $C_{16}H_{18}$ gilt aber für folgende drei hier in Betracht kommende Körper:

1. Einem Diphenylderivat von der Zusammensetzung $(CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot C_6H_3 \cdot (CH_3)_2$,
2. Einem Dibenzylderivat von der Formel $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ und
3. Einem Trimethyldiphenylmethan von der Konstitution $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3 \cdot (CH_3)_2$.

Die ersten beiden Körper dürften schon aus dem einfachen Grunde auszuscheiden sein, daß beide gut kristallisierende Verbindungen sind, während das untersuchte Öl selbst nach einjährigem Stehen nicht die geringste Tendenz zeigte, fest zu werden. Es kommt folglich nur noch der Körper $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3 \cdot (CH_3)_2$ in Betracht. I. II.

Die Entstehung dieses Körpers kann so erklärt werden, daß eine Methylgruppe des o-Xylols zunächst zur Alkoholgruppe oxydiert wird, deren Hydroxylgruppe sich unter dem Einflusse der Schwefelsäure mit einem Wasserstoffatom eines Benzolkernes zu Wasser vereinigt und auf diese Weise zwei Benzolkerne zu einem Diphenylmethankörper kondensiert werden.

In welcher Stellung sich die am II. Benzolkerne befindlichen Methylgruppen zum Bindeglied der Benzolringe befinden, läßt sich von vornherein nicht sagen. Ich habe einige Versuche zur Ortsbestimmung angestellt; es möge jedoch gleich im voraus bemerkt sein, daß dieselbe wegen der verhältnismäßig geringen Menge Substanz nicht vollständig gelang.

Der zu diesem Zwecke geeignetste Weg schien mir die Oxydation mit Kaliumpermanganat zu sein. Dadurch

mußte der Körper an der CH_2-Gruppe gesprengt werden und durch Oxydation der Methylgruppen zu Carboxyl Säuren entstehen.

Zu dem Oxydationsversuch wurde das ohne Anwendung von Ferrosulfat gewonnene Öl benützt. Der Versuch wurde in der Weise ausgeführt, daß 2,5 g desselben mit 700 ccm einer 2%igen Permanganatlösung unter gutem Rühren 15 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt wurden. Nach dieser Zeit war nur mehr eine geringe Menge unveränderten Öles auf der Flüssigkeit zu konstatieren, während die Kaliumpermanganatlösung fast vollständig entfärbt war. Der noch vorhandene Überschuß des $KMnO_4$ wurde durch Zugabe einiger Tropfen Methylalkohol reduziert und dann der Braunstein abfiltriert. Das farblose, alkalisch reagierende Filtrat wurde durch Abdampfen konzentriert, zur Entfernung noch vorhandenen Öls mit Äther ausgeschüttelt und nach der Trennung von der Ätherschicht mit verdünnter Schwefelsäure im Überschuß versetzt. Der ausgefallene weiße Körper, welcher saure Eigenschaften besitzt, da er sich in Natriumbikarbonatlösung vollständig unter Kohlensäureentwicklung löste, wurde mit Äther aufgenommen und der Ätherextrakt mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Filtrieren wurde der Äther verdunsten lassen. Es hinterblieb ein farbloses, sehr zähes Öl, in dem sich nach 24 Stunden winzig kleine Kriställchen abgeschieden hatten. Nach 3 Tagen war dasselbe zu einem weißen, schmierigen Körper erstarrt, der sich in heißem Wasser leicht löste. Beim Erkalten der Lösung schieden sich feste Partikelchen aus, deren Struktur unter dem Mikroskop nicht erkannt werden konnte. Einige Versuche, den Körper in schönen Kristallen zu erhalten, mißlangen. Derselbe ist wohl nicht einheitlicher Natur. Es wurde nun versucht eine Reinigung durch Herstellung von Salzen zu erzielen. Die freie Säure, in reiner Natronlauge gelöst, lieferte ein

an der Luft nicht trocknendes Salz, dessen Lösung im Vakkuum über konzentrierter Schwefelsäure eingedampft, selbst nach halbjährigem Stehen nicht kristallisierte. Das Natriumsalz gab, mit einer Bleiacetatlösung versetzt, einen weißen, mit Cupriacetat einen hellblauen Niederschlag. Leider waren diese Salze so unlöslich, daß sie durch Umkristallisieren nicht gereinigt werden konnten. Unter dem Mikroskop zeigten sie kristallinische Struktur.

Aus dem Trimethyldiphenylmethan können durch Oxydation mit Permanganat, je nach der eingetretenen Spaltung, vier verschiedene Säuren erhalten werden. Tritt die Spaltung im Sinne des folgenden Formelbildes

$$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \quad C_6H_3 \begin{matrix} \cdot CH_3 \\ \cdot CH_3 \end{matrix}$$

ein, so müßte o-Phtalsäure und eine Oxyphtalsäure entstehen, erfolgt aber die Spaltung links von der Methylengruppe, so würde sich eine Trikarbonsäure und Salicylsäure bilden müssen.

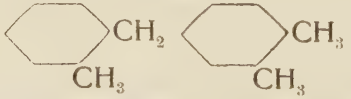
Da das noch vorhandene Material für eine genauere Untersuchung zu gering war, wurde auch das bei der elektrolytischen Oxydation mit Anwendung von Ferrosulfat gewonnene Öl mit Kaliumpermanganat oxydiert. Es würde diesmal eine dreiprozentige Permanganatlösung angewendet, von welcher 750 ccm zur vollständigen Oxydation nötig waren. Zu 3,5 g des Öls wurden zuerst 200 ccm der Lösung zugegeben und unter kräftigem Rühren bis zur Entfärbung erhitzt. In Portionen von je 50—100 ccm wurde der Rest einfließen lassen. Nach 47stündigem Erhitzen war die Reaktion beendet. Die geringe Menge nicht verbrauchten Permanganats wurde mit wenig Methylalkohol entfärbt. Im Gegensatz zum vorhergehenden Versuch erhielt ich den nun gewonnenen sauren Körper beim Verdunsten der ätherischen Lösung in Form eines weißen, kristallinischen Produkts. Mit

einigen feinen Nädelchen, die sich am Rande der Kristallisierschale abgeschieden hatten, wurde eine Schmelzpunktbestimmung gemacht. Die Kristalle schmolzen bei 181—182° unter Gasentwicklung, welche wahrscheinlich von eintretender Anhydridbildung herrührt.

Diese Eigenschaft kommt der 4-Phenol-1,2-Dikarbonsäure[3] zu. Als ein anderer Teil des sauer reagierenden Körpers mit Resorcin zusammengeschmolzen wurde, erhielt ich eine gelbrote Schmelze, welche mit Wasser versetzt eine schwach fluoreszierende Lösung gab. In Kalilauge löste sich die Schmelze mit dunkelrotgelber Farbe auf und beim Versetzen der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure fiel ein gelber Niederschlag aus. Besonders letztere Reaktion[4] gilt als ein empfindlicher, charakteristischer Nachweis der 4-Phenol-1,2-Dikarbonsäure. Natürlich erhielt ich die Reaktionen in nicht ganz reiner Form, da ja auch das Ausgangsprodukt sehr wahrscheinlich aus einem Gemenge verschiedener Säuren bestand.

Zur Prüfung auf Phtalsäure wurde eine Portion des zu untersuchenden Körpers im Proberöhrchen erhitzt; hierbei sublimierte ein Teil, der sich in feinen Spießen am kalten Teil des Glases ansetzte. Beim Schmelzen mit Resorcin und Chlorzink entstand ein fluoreszierender Körper. Diese beiden Reaktionen sprechen für das Vorhandensein von Phtalsäure.

Es ist also sehr wahrscheinlich, daß das gewonnene Trimethyldiphenylmethan folgende Konstitution besitzt:



Hier sei noch erwähnt, daß auch der Versuch gemacht wurde, durch Nitrieren einer kleinen Menge des

[3] Beilstein II, 1935.
[4] Beilstein II, 1935.

Öles mit einem Salpeter-Schwefelsäuregemisch ein kristallisiertes Nitroderivat des Diphenylmethankörpers zu erhalten. Es entstand aber nur ein schmieriger, dunkelgelb gefärbter Körper, der sich auf keine Weise zur Kristallisation bringen ließ.

p-Xylol.

Nachdem durch die Versuche mit Toluol und o-Xylol bestätigt war, daß bei der elektrolytischen Oxydation mit stark schwefelsaurer Mangansulfatlösung als Hauptprodukte Kohlenwasserstoffe entstehen, wurde auch p-Xylol auf sein Verhalten bei der Elektrolyse untersucht.

Die Anodenflüssigkeit bestand diesmal wieder aus einer bei 55° gesättigten Lösung von Mangansulfat in 55 %iger Schwefelsäure, die mit 5 Amp. Stromdichte elektrolysiert wurde. Bei diesem Versuch kam der in Figur 2 abgebildete Apparat zur Anwendung. Nachdem 20 g p-Xylol mit der Anodenflüssigkeit kräftig durchgerührt waren, wurde der Strom eingeschaltet. Zum Unterschied von bereits beschriebenen Versuchen trat hier keine Rotfärbung des Elektrolyten ein; vielmehr war nach ungefähr 5 Minuten lediglich Gelbfärbung bemerkbar, die schließlich in braun überging und bis zur Unterbrechung der Elektrolyse anhielt. Wegen Zerspringen des Glases wurde die Elektrolyse nach 4¾ Stunden unterbrochen.

Verarbeiten der Anodenflüssigkeit.

Bei diesem Versuche schien eine nicht so starke Verharzung eingetreten zu sein, da sich nach einigem Stehen auf der Anodenflüssigkeit eine ziemlich klare Ölschicht sammelte, welche im Scheidetrichter von der wässrigen Lösung getrennt wurde. Nachdem letztere mehrmals mit Äther ausgezogen worden war, wurde das Öl mit der

ätherischen Lösung vereinigt und mit wenig Wasser gewaschen. Der Äther wurde, um die Lösung des Elektrolysenproduktes möglichst zu konzentrieren, zum größten Teile abdestilliert.

Aus diesem Produkte wurden zuerst die darin enthaltenen Säuren durch Schütteln mit einer Natriumbikarbonatlösung extrahiert. Die rote Farbe der ätherischen Lösung ging dabei teilweise in die Bikarbonatlösung über. Gleichzeitig schied sich in dem wässrigen Teil eine kleine Menge eines dunkel gefärbten, harzigen Produktes aus, das jedoch nicht weiter untersucht werden konnte. Aus der Natriumbikarbonatlösung ließen sich organische Säuren nicht isolieren. Als nämlich die auf dem Wasserbade zur Trockne verdampfte Natriumbikarbonatlösung nach dem Extrahieren mit Äther mit verdünnter, überschüssiger Schwefelsäure versetzt wurde, schied sich eine geringe Menge eines braunen Körpers ab. Beim Ausschütteln mit Äther löste sich derselbe unter Rotfärbung des Lösungsmittels auf. Nach dem Trocknen des Ätherextraktes wurde der Äther verdunsten lassen, wobei eine geringe Menge eines braunen, harzigen Produktes zurückblieb, dessen weitere Verarbeitung zu keinem Resultate führte. Ebensowenig konnten aromatische Säuren isoliert werden.

Ganz im Gegensatz zu Toluol und o-Xylol erhielt ich hier beim Ausschütteln des Ätherauszugs der Anodenflüssigkeit mit konzentrierter Natriumbisulfatlösung sofort in der Bisulfitlösung eine Ausscheidung eines kristallisierten Körpers. Die Menge desselben betrug 1 g. Zur Identifizierung wurde das Produkt in möglichst wenig Wasser gelöst und mit einer Natriumkarbonatlösung im Überschuß versetzt. Das sich hierbei ausscheidende süßlich riechende Öl wurde durch Schütteln in Äther gelöst, die ätherische Lösung von der wässrigen getrennt, und der Äther auf dem Wasserbad verdampft. Mit dem

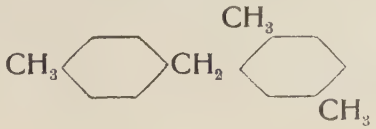
zurückbleibenden schwach gelblich gefärbten Öl wurden nun einige Reaktionen auf Aldehyde ausgeführt. So gab ein Teil des mit Wasser emulsionierten Produktes beim Erwärmen mit einer ammoniakalischen Silberlösung schwache Silberausscheidung; ferner erhielt ich beim Stehenlassen des Öles an der Luft schon nach einigen Stunden einen kristallisierten Körper, der aus Wasser umkristallisiert bei 175° schmolz, welcher Schmelzpunkt der p-Toluolsäure (176—177°) entspricht. Das erhaltene Öl war folglich ein einwertiger Aldehyd und zwar p-Toluylsäurealdehyd.

Als nun das von Aldehyd befreite Öl bei vermindertem Druck der fraktionierten Destillation unterworfen wurde, ging zunächst unverändertes p-Xylol über; darauf wurde eine Fraktion (6,5 g) aufgefangen, welche zwischen 150 und 170° (b = 14 mm) überdestillierte. Eine nochmalige fraktionierte Destillation dieses Teiles gab einen Siedepunkt von 158—160° (b = 11 mm). Wie bei Toluol und o-Xylol wurde auch hier ein schwer bewegliches, gelbliches Öl erhalten. Eine quantitative Bestimmung gab folgende Werte:

0,2393 Substanz lieferten:
0,7988 g CO_2 und 0,1837 g H_2O.

Entsprechend:
91,06 % C und 8,52 H.

Diese Resultate weisen darauf hin, daß der Körper nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzt ist, was wiederum in Analogie mit dem o-Xylol ebenfalls auf einen Diphenylmethankörper schließen läßt. Für die Konstitution dieses Körpers ist wegen der Stellung der Methylgruppen nur das folgende Formelbild möglich.



Es sei hier erwähnt, daß der gleiche Körper auch von Hermann Kraft (Dissertation München 1903) durch Einwirkung von Cerdioxyd und Schwefelsäure auf p-Xylol erhalten wurde. Die physikalischen Eigenschaften beider Körper stimmen völlig überein, der Siedepunkt wurde von Kraft etwas höher, bei 168° gefunden, entsprechend dem höheren Druck von 16 mm, bei dem die Vakkuumdestillation ausgeführt wurde.

Von den untersuchten Kohlenwasserstoffen zeichnet sich also das p-Xylol dadurch aus, daß neben einem Kondensationsprodukt eine nicht unbedeutende Menge Aldehyd entstanden war. Es ergibt sich daraus, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten, mit welchen einerseits aus dem Alkohol durch Oxydation der Aldehyd, andererseits durch Kondensation aus Alkohol und unverändertem p-Xylol der Diphenylmethankörper entsteht, nahezu die gleichen sein müssen. Allerdings ist die Menge des Kohlenwasserstoffs überwiegend, was sich leicht erklären läßt, wenn man in Betracht zieht, daß während des ganzen Verlaufs des Prozesses ein Überschuß von p-Xylol vorhanden ist.

Im übrigen ist zu konstatieren, daß die Ausbeute an Diphenylmethanderivat eine wesentlich bessere ist, als bei den anderen Kohlenwasserstoffen. Es erweist sich also, daß die p-Stellung der Methyle von günstigem Einfluß für diesen Reaktionsverlauf ist.

Pseudocumol.

Die Versuche mit zweifach methylierten Kohlenwasserstoffen haben gelehrt, daß der quantitative Verlauf der Oxydation von der Stellung der Methylgruppen bedingt wird. Es war daher von größtem Interesse, auch das Verhalten eines dreifach methylierten Kohlenwasserstoffs zu studieren. Als solchen wählte ich das Pseudocumol, in welchem sich die Methylgruppen sowohl in

Ortho-, Meta- als auch in Para-Stellung befinden. Der Siedepunkt des verwendeten Produktes lag bei 169°.

In Anwendung kam der Apparat Figur 2, der mit einer bei 55° gesättigten Mangansulfatlösung als Anodenflüssigkeit gefüllt war. Zur Oxydation wurden zweimal 20 g Pseudocumol genommen. Vor dem Einschalten des Stromes wurde das Öl mit der Anodenflüssigkeit möglichst innig gemischt. Die anfangs weißliche Emulsion nahm bald nach Stromeinschaltung (5 Amp. Stromdichte) eine gelbbraune Farbe an, die nach 5 resp. 6 Stunden in Rot und schließlich in Violett umschlug. Daraufhin wurde der Strom unterbrochen und dann noch eine halbe Stunde weitergerührt; es trat jedoch keine Entfärbung ein. Vom Öl war nichts mehr zu sehen, dagegen hatte sich an den Wandungen des Gefäßes eine zähe, schmierige, braune Masse abgesetzt.

Die Gasanalysen gaben annähernd dieselben Werte wie diejenigen früherer Versuche, nur ist die Kohlensäuremenge etwas größer, der Gehalt an Sauerstoff dagegen geringer.

Anodengas nach Stunden	Kohlensäure %	Sauerstoff %	Kohlenoxyd %
2	81,9	7,0	9,3
5	84,0	4,4	10,1
6	84,8	4,0	9,8

Um die entstandenen Oxydationsprodukte des Pseudocumols isolieren zu können, wurde die Anodenflüssigkeit ausgeäthert und der Reihe nach mit Natriumbikarbonat- und konzentrierter Natriumbisulfatlösung behandelt. Aus der Karbonatlösung, in welcher ein brauner Niederschlag fein verteilt war, wurde nach dem Abfiltrieren des letzteren durch Übersättigen mit verdünnter Schwefelsäure, Extrahieren mit Äther und nach dem Verdunsten des Äthers eine geringe Menge eines braunen,

sauer reagierenden Körpers gewonnen. Derselbe löste sich in einem Tropfen Natriumbikarbonatlösung unter Freimachen von Kohlensäure auf; er konnte aber wegen zu geringer Menge nicht näher untersucht werden.

Der auf dem Filter verbliebene Niederschlag verbrannte beim Erhitzen auf dem Platinblech unter Zurücklassung einer schwarzen Masse, die sich als manganhaltig erwies.

Der ätherische Auszug der mit überschüssigem Natriumkarbonat versetzten Natriumbisulfitlösung ließ beim Verdunsten des Äthers eine geringe Menge eines braun gefärbten Öles zurück, das beim Erwärmen mit ammoniakalischer Silberlösung nach längerem Stehen eine braune Trübung gab. Folglich waren geringe Mengen eines Aldehyds vorhanden.

Den Versuchen mit Toluol und den Xylolen entsprechend wurde bei der nun folgenden Vakkuumdestillation ein Produkt erhalten, das ganz analoge physikalische Eigenschaften hatte wie die Diphenylmethane. Es war ein schwach gelbes Öl, schwer beweglich und siedete bei 18 mm Quecksilbersäule zwischen 197,5 und 199°. Erhalten wurden 3 g. Schon die ziemlich regelmäßige Erhöhung der Siedepunkte der aus Toluol, o- und p-Xylol und Pseudocumol erhaltenen Oxydationsprodukte läßt darauf schließen, daß man es hier ebenfalls mit einem Kondensationsprodukt zu tun hat. Bestimmungen der prozentualen Zusammensetzung, sowie des Molekulargewichtes bestätigten die Annahme.

Elementaranalyse:

0,1757 g Substanz lieferten:

0,5791 g CO_2 und 0,1480 g H_2O; entsprechend 89,89 % C, und 9,36 % H.

Berechnet wurde für das Pentamethyldiphenylmethan: $C_{18}H_{22}$, 90,67 % C und 9,33 % H.

Die Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung des Benzols nach Beckmann gab folgendes Resultat:

Benzol:	15,3622 g,
Substanz:	0,1827 g,
resp.:	0,3382 g.
Gefrierpunktserniedrigung:	0,2575°,
resp.:	0,4775°.

Nun gilt für 0,1827 g Substanz und 0,2575° Gefrierpunktserniedrigung:

$$M = K\frac{S}{\Delta L} = 231;$$

Für 0,3382 g Substanz und 0,4775° Gefrierpunktserniedrigung M = 230.

Berechnet für $C_{18}H_{22}$: 238
Gefunden für $C_{18}H_{22}$: 230,5.

Es ist also der gewonnene Kohlenwasserstoff tatsächlich Pentamethyldiphenylmethan.

Bei allen bisher ausgeführten Oxydationsversuchen sind die Ausbeuten an Kondensationsprodukten sehr gering, was teilweise davon herrührt, daß eine große Menge des Kohlenwasserstoffes der gänzlichen Verbrennung zu Kohlendioxyd und Kohlenoxyd unterliegt. Diese Verbrennung ergreift das ganze Molekül des Kohlenwasserstoffs, sodaß also auch der Benzolkern mit Leichtigkeit aufgespalten und zerstört wird. Es war interessant genug einen Versuch direkt mit Benzol auszuführen, um zu sehen, ob sich dabei nähere Oxydationsprodukte (z. B. Chinon etc.) bilden, oder ob eine totale Verbrennung vor sich geht.

Benzol.

Als Anodenflüssigkeit diente diesmal ein Gemisch einer schwefelsauren Manganosulfatlösung mit 20 g

Benzol, welches bei einer Stromdichte von 5 Amp. während 9,5 Stunden elektrolysiert wurde. Die Apparatur war so wie in Figur 1 angegeben ist. Bald nach Beginn der Elektrolyse wurde die Anodenflüssigkeit rosa gefärbt: diese Färbung verschwand nach einiger Zeit wieder, und gegen Ende der Elektrolyse färbte sich der Elektrolyt schließlich tief rot.

Die Zusammensetzung des an der Anode entwickelten Gases zeigt folgende Tabelle:

Die ersten 100 ccm wurden nicht analysiert.

Kohlensäure	Sauerstoff	Kohlenoxyd
%	%	%
65,4	26,2	5,2
73,8	23,1	2,0
84,4	4,5	8,4
84,9	6,5	7,4
84,2	8,5	4,4
76,8	19,4	2,6
55,0	41,6	2,3

Als der Strom ausgeschaltet worden war, befanden sich in der Anodenflüssigkeit geringe Mengen zusammengeballter harziger Produkte, während nur noch ganz wenig ölige Substanz zu sehen war. Die Lösung besaß schwachen Aldehydgeruch. Durch vorsichtiges Versetzen mit Wasserstoffsuperoxyd wurde die schwefelsaure Lösung entfärbt und nach Verdünnen mit Wasser der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Hierbei erhielt ich ein schwachmilchiges, saures Destillat, welches nach Aldehyd roch. Nachdem überschüssiges Natriumbikarbonat zur Bindung der Säuren zugegeben war, wurde mit Äther extrahiert. Dieser Auszug hinterließ nach dem Verdunsten des Äthers eine winzige Menge eines Öles, das mit ammoniakalischer Silberlösung Alde-

hydreaktion gab. Welcher Art der Aldehyd ist, ließ sich nicht feststellen. Zum Nachweis der in der Bikarbonatlösung enthaltenen Säuren wurde dieselbe zur Trockne verdampft und ein Teil der Trockensubstanz in verdünnter Salzsäure gelöst. Beim Erwärmen der mit Quecksilberchlorid versetzten Lösung entstand ein schwacher weißer Niederschlag von Quecksilberchlorür, ein Zeichen, daß Spuren von Ameisensäure anwesend waren. Zur Prüfung auf Essigsäure wurde der Rest des Rückstandes mit arseniger Säure erhitzt und die Bildung von Kakodyloxyd konstatiert.

Die geringen Mengen des bei der Wasserdampfdestillation im Destillierkolben zurückgebliebenen Harzes wurden in Äther gelöst und die ätherische Lösung verdunsten lassen. In der Kristallisierschale verblieb eine braune, schmierige Masse, in welche einzelne weiße Kriställchen verteilt waren, deren Natur nicht erkannt werden konnte.

Als Oxydationsprodukte waren bei diesem Prozeß also nur Spuren an Ameisen- und Essigsäure, ferner geringe Mengen eines Aldehyds gebildet worden, während eine nicht unbedeutende Menge des Benzols zu Kohlensäure und Kohlenoxyd verbrannt wurde. Der weitaus größte Teil des Benzols ging jedoch durch Diffusion und Verdunsten verloren.

Um zu erfahren, in welchem Umfange die Oxydation des Benzols vor sich geht, führte ich noch einen weiteren Versuch aus, bei dem die Menge der erhaltenen Gase bestimmt wurde; daraus ließ sich dann wenigstens angenähert der Anteil des elektrolytischen Sauerstoffs berechnen, der für die Verbrennung von Benzol gedient hatte. 20 g Benzol wurden auf dieselbe Weise wie beim vorhergehenden Versuch 7,5 Stunden elektrolysiert. Die einseitige Oberfläche der Anode betrug 0,5 qdm, die Stromdichte 5 Amp. In den Stromkreis war ein Kupfer-

voltameter eingeschaltet. Das an der Anode entweichende Gas mußte der Reihe nach folgende Apparate passieren: Einen kleinen, senkrecht stehenden Kühler, zur Zurückhaltung leicht flüchtiger Aldehyde, eine konzentrierte Natriumbisulfitlösung und daran anschließend eine konzentrierte Chromsäurelösung. Zur Absorption von Wasserdampf passierte das Gas ein Chlorocalciumrohr, um schließlich in einem Natronkalkrohr und einem Kaliapparat seine Kohlensäure abzugeben. Das aus dem Kaliapparat kommende Gas (ca. 800 ccm) wurde gasanalytisch bestimmt und war durchschnittlich aus 38 % Sauerstoff, 55 % Kohlenoxyd und 5 % Stickstoff zusammengesetzt.

In der Natriumbisulfitlösung konnte Aldehyd nicht nachgewiesen werden. Durch den Strom wurden im Kupfervoltameter 22,3197 g Kupfer abgeschieden, entsprechend 5,6138 g Sauerstoff. Die Gewichtszunahme des Natronkalkrohres betrug 6,3657 g, die des Kaliapparates 0,0103 g, zusammen 6,376 g Kohlensäure. Aus der Kohlensäure berechnet sich ein Gehalt von 4,6371 g Sauerstoff, während das Kohlenoxyd ($t = 17{,}5^0$, $b = 715$ mm, $h = 14{,}856$ mm) 0,2847 g Sauerstoff enthält. Daraus ergibt sich, daß zur Bildung von Kohlensäure und Kohlenoxyd 87,5 % des anodisch gebildeten Sauerstoffs verbraucht wurden. Zieht man nun noch in Betracht, daß an der Anode 6,7 % des Gesamtsauerstoffs ungenützt entweichen, und daß zur Verbrennung des im Benzol enthaltenen Wasserstoffs zu Wasser ebenfalls eine gewisse Menge Sauerstoff nötig war, so sieht man, daß der Oxydationsprozeß nur in einer Verbrennung von Benzol bestand.

Wenn nun auch das Benzol in der Hauptsache eigentlich nur Oxydation zu Kohlensäure und Kohlenoxyd erfährt, so ist nicht ausgeschlossen, daß dasselbe ebenfalls Kondensationsprozesse eingeht, wenn es gleichzeitig mit

einem methylierten Benzol bei Gegenwart der schwefelsauren Manganlösung oxydiert wird. Es könnte nämlich der aus dem methylierten Kohlenwasserstoff entstehende Alkohol unter dem Einfluß der Schwefelsäure mit Benzol unter Wasseraustritt und Bildung eines entsprechenden Diphenylmethanderivats reagieren. Ein solcher Versuch wurde mit einem Gemisch von Benzol und o-Xylol ausgeführt.

Benzol und o-Xylol.

Zur Verwendung kam die Mischung von 10 g Benzol und 15 g o-Xylol im Apparat Figur 1 unter den gleichen Bedingungen wie bei Benzol. Die Elektrolysendauer betrug 5 Stunden. Nach dieser Zeit war die anfangs braune Anodenflüssigkeit rot gefärbt. Die während der Elektrolyse auftretenden Erscheinungen waren denjenigen beim o-Xylol gleich. Jedoch machte sich hier die Anwesenheit von Benzol dadurch bemerkbar, daß das Anodengas an Kohlensäure reicher und an Sauerstoff ärmer war als bei der Oxydation des o-Xylols; denn während beim o-Xylol das Anodengas eine durchschnittliche Zusammensetzung von 80 % Kohlensäure, 9 % Sauerstoff und 9,6 % Kohlenoxyd hatte, bestand es bei diesem Versuch aus 85 % Kohlensäure, 4,9 % Sauerstoff und 9,1 % Kohlenoxyd, was natürlich von der leichteren Oxydierbarkeit des Benzols herrührt.

Nachdem die Anodenflüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt worden war, geschah die weitere Aufarbeitung des Ätherextraktes auf bekannte Art. Es stellte sich dabei heraus, daß zwischen Benzol und o-Xylol eine Kondensation nicht eingetreten war, sondern daß sich wieder ein Trimethyldiphenylmethan gebildet hatte. Das bei der Vakkuumdestillation erhaltene Kondensationsprodukt hatte nämlich den gleichen Siedepunkt wie das aus o-Xylol

erhaltene Produkt. Selbstverständlich waren auch hier als Nebenprodukte Essigsäure und aldehydartige Körper zu verzeichnen.

Wie das Benzol verhält sich auch Nitrobenzol in Mischung mit o-Xylol.

o-Nitrotoluol.

Es schien nicht uninteressant zu untersuchen, wie sich Substitutionsprodukte des Toluols bei der Oxydation verhalten.

Zu diesem Zwecke wurden zweimal je 20 g o-Nitrotoluol in dem in Figur 1 beschriebenen Apparat der elektrolytischen Oxydation unterworfen. Die Anodenflüssigkeit war eine bei 55° gesättigte Lösung von Manganosulfat in 55 %iger Schwefelsäure. Bei einer Stromdichte von 5 Amp. wurde 8 Stunden lang elektrolysiert. Kurze Zeit nach Stromeinschaltung trat Rosafärbung im Anodenraum ein. Im Gegensatz zu allen bisher besprochenen Versuchen blieb die rote Farbe nicht nur während der ganzen Dauer des Prozesses bestehen, sondern sie wurde sogar immer dunkler; jedoch trat nicht, wie bei den Vorversuchen, bei welchen das Mangansalz ohne Zusatz von Kohlenwasserstoffen elektrolysiert wurde, die braune Farbe des Mangandisulfates auf. Dies Verhalten weist daraufhin, daß die Oxydation des o-Nitrotoluols sehr viel schwieriger gelingt als die der reinen Kohlenwasserstoffe, eine Tatsache, die schon sehr oft konstatiert wurde. An der Anode trat auch hier kräftige Gasentwicklung auf, der Oxydationsprozeß führt demnach wieder zu einer sehr weitgehenden Zerstörung des organischen Körpers. Die Gaszusammensetzung zeigt folgende Tabelle:

Anodengas ccm	Kohlensäure %	Sauerstoff %	Kohlenoxyd %	Stickstoff %
400	77,4	10,6	9,8	2,2
600	78,5	8,5	10,2	2,8
800	80,9	6,9	10,2	2,0
1000	81,8	6,3	9,5	2,4
1200	82,0	6,0	9,6	2,4
1400	81,6	6,9	9,5	2,0
1600	82,2	6,4	9,4	1,9
1800	82,4	6,2	9,3	2,0
2000	82,8	6,1	9,1	2,0
2200	83,2	5,6	9,2	2,0
2400	83,2	6,0	8,8	2,0
2600	85,2	3,9	8,9	2,0
2800	85,1	3,5	9,4	2,0

Wie die Gasanalysen ersehen lassen, tritt schon mit Beginn der Elektrolyse eine sehr starke Kohlendioxyd- und Kohlenoxydbildung ein. Es muß also das Nitrotoluol sofort mit dem Auftreten des Sauerstoffs gespalten und total verbrannt werden. Da gleichzeitige Oxydation des Manganosulfats zu Manganisulfat eintritt, das sich im Laufe der Elektrolyse mehr und mehr anhäuft, so muß man schließen, daß der Verbrennungsprozeß ziemlich schwer erfolgt. Mit der Konzentrationserhöhung an höherem Mangansulfat hält auch die gebildete Kohlensäure im Anodengas Schritt, während die Kohlenoxydmenge fast während des ganzen Prozesses konstant bleibt. Es scheint also, als ob mit steigendem Oxydationspotential, herrührend vom höheren Mangansulfat, auch die Kohlensäurebildung bei der Verbrennung des Nitrotoluols verstärkt wird. Dementsprechend wird auch der Gehalt des Gases an unverbrauchtem Sauerstoff immer geringer. Die im Verlauf der Elektrolyse zu beobachtende Konzentrationszunahme an höherem Mangansalz beweist, daß die Aufspaltung des

Benzolkernes nicht durch die höheren Mangansalze, sondern durch den an der Anode entwickelten freien Sauerstoff bedingt ist.

Nach Beendigung der Elektrolyse sammelte sich auf der Anodenflüssigkeit ein Öl an, welches im Scheidetrichter von der schwefelsauren Lösung getrennt wurde. Die Mangansalzlösung wurde mit Äther ausgeschüttelt und der Extrakt mit dem abgehobenen Öl vereinigt. Da der mit Wasser gewaschene Ätherauszug sauer reagierte, wurde derselbe mit überschüssiger Natriumbikarbonatlösung durchgeschüttelt, die wässrige von der ätherischen Lösung getrennt und die Karbonatlösung auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Sie hinterließ einen braunen Rückstand, aus dem durch Übersättigen mit verdünnter Salzsäure ein sauer reagierender Körper gewonnen wurde, welcher sich aus Äther in Form feiner hellgelber bis brauner Kriställchen abschied. Mit einigen besonders klaren Kristallen wurde eine Schmelzpunktsbestimmung gemacht, wobei dieselben bei 143—145° schmolzen. Es lag also o-Nitrobenzoësäure (S.P. 147°) vor. Eine genauere Bestimmung konnte wegen Substanzmangels nicht ausgeführt werden.

Als die Bikarbonatlösung mit Salzsäure versetzt wurde, trat intensiver Geruch nach Essigsäure auf. Es wurde deshalb nach dem Abfiltrieren der unlöslichen organischen Säure das salzsaure Filtrat der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Destillat wurde mit Natriumkarbonat im Überschuß versetzt, zur Trockne verdampft und der Rückstand durch Erhitzen mit Arsenik auf Essigsäure geprüft. Da hierbei Kakodyloxyd gebildet wurde, ist Essigsäure nachgewiesen.

Der Ätherextrakt der Anodenflüssigkeit wurde nun mit konzentrierter Natriumbisulfitlösung ausgeschüttelt, wobei sich diese intensiv gelb färbte; nachdem die wässrige Lösung mit überschüssigem Bikarbonat versetzt

war, wurde mit Äther ausgezogen und die ätherische Lösung in einer Kristallisierschale verdunsten lassen. Es restierte eine geringe Menge eines stark nach Nitrotoluol riechenden, rotgelb gefärbten Öles, welches mittels Aceton und verdünnter Natronlauge auf o-Nitrobenzaldehyd geprüft wurde. Da aber keine Indigobildung eintrat, dürfte das Öl nur aus o-Nitrotoluol bestanden haben.

Bei der nun folgenden Vakkuumdestillation des Öles erhielt ich nach dem Verdunsten des Äthers eine Fraktion, die bei gewöhnlichem Luftdruck destilliert bei dem Siedepunkt des o-Nitrotoluols überging. Infolgedessen war ein Kondensationsprodukt des o-Nitrotoluols nicht entstanden.

Der Grund, warum die Oxydation anders verläuft als beim Toluol, Xylol und Pseudecumol, liegt natürlich in der Anwesenheit der Nitrogruppe, die ja auch bei der rein chemischen Oxydation die Widerstandsfähigkeit erhöht.

p-Nitrotoluol.

Um zu erfahren ob die Stellung der Nitrogruppe zur Methylgruppe einen Einfluß auf die Oxydation ausübt, wurde noch das p-Nitrotoluol untersucht.

Bei der elektrolytischen Oxydation dieses Kohlenwasserstoffes wurde der Apparat wie in Figur 2 beschrieben und die gleiche Anodenflüssigkeit wie bei o-Nitrotoluol verwendet, wobei 45 g p-Nitrotoluol bei 5 Amp. Stromdichte während 7 Stunden elektrolysiert wurden. Da der Schmelzpunkt des p-Nitrotoluols bei 52^0 liegt, wurde die Temperatur auf 60^0 gesteigert. Der Versuch bot im allgemeinen keine Abweichung im Vergleich zum vorhergehenden. Ebenso wie bei jenem war gleich beim Einschalten des Stromes Rosafärbung bemerkbar, die rasch in ein dunkles Rotviolett überging.

Dabei war schon nach einiger Zeit eine Abscheidung glänzender Kriställchen sichtbar, die sich schließlich als dicker Brei am Boden des Gefäßes festsetzten[5].

Was die Zusammensetzung des im Anodenraum entwickelten Gases betrifft, so war dieselbe der bei o-Nitrotoluol gleich.

Nach Unterbrechung der Elektrolyse wurde die Anodenflüssigkeit, welche nur geringe Mengen harziger Produkte enthielt, zur Verdünnung mit Wasser versetzt (wegen der großen Löslichkeit des Äthers in Schwefelsäure) und die sich kristallisiert abgeschiedenen organischen Produkte von der schwefelsauren Lösung getrennt.

Die von der erstarrten Masse unveränderten p-Nitrotoluols getrennte Anodenflüssigkeit wurde ausgeäthert und in dieser ätherischen Lösung die gelbe Kristallmasse gelöst. Die aus dem mit Wasser gewaschenen Ätherauszug mittelst Natriumbikarbonatlösung entfernten saueren Bestandteile wurden auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und zum Salzrückstand verdünnte Salzsäure zugegeben. Es schied sich ein gelb gefärbter Körper (0,5 g) aus, der nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 234° schmolz, welcher Schmelzpunkt der p-Nitrobenzoësäure entspricht.

Der Ätherauszug der Anodenflüssigkeit mit konzentrierter Natriumbisulfitlösung geschüttelt gab keine kristallinische Ausscheidung einer Doppelverbindung. Sonderbarerweise hinterließ die ätherische Extraktion der mit überschüssigem Natriumbikarbonat versetzten Sulfitlösung nach dem Verdunsten des Äthers eine sehr geringe Menge eines Öles, das jedoch mit etwas Wasser vermengt mit ammoniakalischer Silberlösung keine Aldehydreaktion gab. p-Nitrobenzaldehyd war also bei der Oxydation des p-Nitrotoluols nicht gebildet worden.

[5] Über die Untersuchung dieser Kristalle s. S. 57.

Um zu erfahren, ob weitere Oxydationsprodukte des p-Nitrotoluols entstanden waren, wurde der mit Natriumbisulfit ausgeschüttelte Ätherextrakt durch Erwärmen vom Äther befreit und das zurückbleibende kristallisierte Produkt der fraktionierten Destillation bei vermindertem Druck unterworfen. Zu diesem Zweck wurde der als Vorlage dienende Fraktionierkolben mit dem Halse an das ca. 1 cm weite Ansatzrohr (durch Luft gekühlt) eines zweiten Kolbens angeschmolzen. Bei einem Druck von 13 mm Quecksilber und 106—108° destillierte die ganze Masse über. Eine Schmelzpunktbestimmung des kristallisierten Destillates, sowie des geringen im Destillierkolben verbliebenen Restes ergab 50° resp. 49°. Es war demnach unverändertes p-Nitrotoluol.

Vergleicht man die Versuche der Nitrotoluole mit denjenigen von Toluol, Xylol und Pseudocumol, so fällt auf, daß bei ersteren außer den Spaltungsprodukten des Ausgangsmaterials nur wenig andere Oxydationsprodukte entstanden sind. So ist beim o-Nitrotoluol überhaupt nur eine Spur einer aromatischen Säure und beim p-Nitrotoluol eine in Anbetracht der großen Strommenge sehr geringe Menge einer Säure gebildet worden. Jedoch ist der Einfluß der in p-Stellung befindlichen Nitrogruppe deutlich erkennbar. Beide Versuche stimmen darin überein, daß Diphenylmethanderivate nicht entstanden waren.

Es lag der Gedanke nahe, die Oxydationsreaktion dadurch zu verbessern, daß man eine Anodenflüssigkeit in Anwendung brachte, in der sich die zu verarbeitenden Kohlenwasserstoffe lösen können. Es würde damit bezweckt werden, daß einerseits der zu oxydierende aromatische Körper mit der Anodenflüssigkeit sehr innig gemischt wird, andererseits die entstandenen Oxydationsprodukte eventuell besser vor weiterer Oxydation geschützt bleiben als bei der früheren Anordnung. Es

mußte aber natürlich das Lösungsmittel vollkommen unangreifbar sein gegen den frei auftretenden Sauerstoff und die höheren Mangansalze. Da organische Lösungsmittel außer konzentrierter Schwefelsäure für den genannten Zweck nicht in Frage kommen konnten, so war nur an Eisessig als organisches Lösungsmittel zu denken, da dieses bei einer Reihe von organischen Oxydationsprozessen Verwendung findet und gegen Oxydationsmittel außerordentlich beständig ist. Ein Vorversuch zeigte, daß sich der hier verwendete Kohlenwasserstoff in einer Mischung von Eisessig und konzentrierter Schwefelsäure löste.

Um das Verhalten des Eisessigs bei der elektrolytischen Oxydation festzustellen, wurde ein Gemisch von 200 ccm Eisessig, 150 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 50 ccm Wasser, in welchem sich ca. 13 g Mangansulfat 4 aq. bei 55—60° zu lösen vermochten, der Elektrolyse unterworfen. Die Kathodenflüssigkeit bestand aus verdünnter Schwefelsäure und Eisessig zu gleichen Teilen. Beim Einschalten von 10 Volt war eine Höchststromdichte von 5 Amp. zu erzielen. Die einseitige Anodenoberfläche betrug 0,5 qdm. Nach einiger Zeit färbte sich die Anodenflüssigkeit schwach rot; jedoch wurde die Farbe selbst nach einer Stunde nicht dunkler; vielmehr hellte sich das Gemisch nach zwei Stunden wieder auf. Schon von Anfang an fand im Anodenraum Gasentwicklung statt. Das Anodengas bestand durchschnittlich aus 39 % Kohlensäure, 51,4 % Sauerstoff und 6,6 % Kohlenoxyd. Diese Resultate beweisen leider, daß selbst der Eisessig bei der Elektrolyse ziemlich stark angegriffen wird; dies wurde auch bei einem Versuch bei gewöhnlicher Temperatur konstatiert, sodaß an eine Benützung als Lösungsmittel nicht gedacht werden konnte.

Versuch mit Cerosulfat als Sauerstoffüberträger.

Wie sämtliche mit Manganosulfat als Sauerstoffüberträger ausgeführten Versuche zeigten, ist die Ausbeute an Diphenylmethankörpern der verbrauchten Strommenge gegenüber eine sehr schlechte. Es erschien mir wichtig genug noch durch einen speziellen Versuch zu prüfen, wie sich ein anderer Sauerstoffüberträger verhält. Als solcher wurde Cerosulfat gewählt, das nach dem Patent der Höchster Farbwerke zur elektrolytischen Oxydation der verschiedensten Kohlenwasserstoffe dienen soll. Um die Bedingungen möglichst denen der Versuche mit Mangansulfat anzupassen, wurde als Anodenflüssigkeit eine Lösung von ungefähr 9 g Cerosulfat in 250 ccm 55%iger Schwefelsäure angewendet. Diese Mengen entsprechen einer bei 55° C gesättigten Lösung. Die Kathodenflüssigkeit bestand aus 55%iger Schwefelsäure. Bei einer einseitigen Anodenoberfläche von 4,5 qdm wurde mit einer Stromdichte von 5 Amp. gearbeitet. Als organischer Körper wurden 100 g Toluol zugegeben und das Gemisch während 8½ Stunden elektrolysiert.

Die Oxydation zu höherem Cersalz machte sich bald nach Einschalten des Stromes dadurch geltend, daß sich die Anodenflüssigkeit zitronengelb färbte. Nach einigen Stunden ging die Farbe in Gelbbraun über. Analog den Versuchen mit Mangansulfat trat sofort nach dem Stromeinschalten an der Anode Gasentwicklung ein. Den Befund der Gasanalysen zeigt folgende Tabelle:

Stunden	Kohlensäure %	Sauerstoff %	Kohlenoxyd %
1	60,0	23,6	13,4
2	80,7	7,1	10,9
5,5	84,7	2,6	11,5

Vergleicht man diese Resultate mit denjenigen der Versuche mit Mangansulfat, so findet man, daß sie nahezu

übereinstimmen. Die Wirkung des Cersalzes ist also der des Mangansalzes gleich.

In derselben Weise wie bei den mit Mangansulfat angestellten Versuchen geschah die Verarbeitung der Anodenflüssigkeit. Auch hier war der ätherische Auszug des Flüssigkeitsgemisches rot gefärbt. Aldehyde und Säuren konnten nur in Spuren nachgewiesen werden. Bei der weiteren Verarbeitung ergab sich, daß ebenso wie bei der Oxydation mit Mangansalz als Sauerstoffüberträger, ein Kondensationsprodukt entstanden war, das mit dem früher beschriebenen identisch ist. Die Ausbeute an Methyldiphenylmethan blieb jedoch hinter der mit Mangansulfat erzielten um mehr als die Hälfte zurück. Aus diesem Grunde wurden mit Cersalz keine weiteren Versuche durchgeführt.

Oxydation aromatischer Kohlenwasserstoffe mittelst einer elektrolytisch oxydierten Mangansulfatlösung.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik hat die elektrolytische Oxydation von Mangansalzen hauptsächlich zu dem Zwecke ausgeführt, um mittelst dieser aus Kohlenwasserstoffen Aldehyde darzustellen. In ihrem Patente gibt sie als Beispiel die Darstellung von o-Nitrobenzaldehyd aus o-Nitrotoluol an. Die Mangandisulfatlösung[1] stellt sie so dar, daß sie 600 Teile Mangansulfat 4 aq. in 2900 Teilen Schwefelsäure von 45° Bé elektrolytisch oxydiert. Gearbeitet wird unter Anwendung einer Bleianode und eines Diaphragmas bei 50—60°. Die Anodenstromdichte beträgt 5—16 Amp./qdm. Innerhalb 4—5 Stunden wird die oxydierte Lösung in 500 Teile o-Nitrotoluol bei einer Temperatur von 50—60° unter starkem Rühren einfließen lassen; dann steigert man die Temperatur auf 100—110°. Im Hinblick auf die bei den vorausgehenden Versuchen erhaltenen, von der Angabe der Badischen Anilin- und Sodafabrik abweichenden Resultate wofür natürlich der Umstand maßgebend ist, daß die Oxydation des Kohlenwasserstoffes bei der Elektrolyse der Mangansalzlösung gleichzeitig ausgeführt wurde, erschien es außerordentlich wichtig, noch einige Versuche anzuschließen, bei welchen die Mangansalzlösung zuvor zu Mangandisulfat oxydiert und dann ohne weitere Stromzuführung mit dem Kohlenwasserstoff zur Reaktion gebracht werden sollte.

[1] D. R. P. 163 813.

Bei dieser Versuchsreihe verwendete ich eine bei 55° gesättigte Manganosulfatlösung in 55%iger Schwefelsäure, die bei 5 Amp. Stromdichte unter kräftigem Rühren elektrolysiert wurde. Die einseitige Anodenoberfläche betrug 0,5 qdm. Die Apparatur war wie die in Figur 2 angegebene. Als Kathodenraum wurde eine neue Tonzelle verwendet.

Um den Gehalt an disponiblem Sauerstoff zu erfahren, wurde die Anodenflüssigkeit mittelst Oxalsäure und Kaliumpermanganat titriert. Die Oxydation war nach drei Stunden beendet, denn eine weitere zweistündige Elektrolyse veränderte den Gehalt an disponiblem Sauerstoff nicht, wie die Tabelle zeigt.

1 ccm der Kaliumpermanganatlösung entspricht 0,00915 g Oxalsäure 2 aq.

Zeit in Stunden	Mangansalz ccm	Zugegeb. Oxalsäure g	Verbrauchtes $KMnO_4$ ccm	Übersch. Oxalsäure g	Verbrauch. Oxalsäure g	Disponibler Sauerstoff g in 340 ccm
			I.			
3	10	1,3009	118,3	1,0824	0,2185	0,9418
4	10	0,4063	22,55	0,2063	0,2000	0,8636
5	10	0,3940	21,1	0,1931	0,2019	0,8718
			II.			
3	10	0,3000	12,05	0,1103	0,1897	0,8186
4	10	0,3035	12,45	0,1139	0,1896	0,8186
5	10	0,3132	13,5	0,1235	0,1897	0,8185
			III.			
2¾	10	0,3417	17,1	0,1565	0,1852	0,7990

Toluol.

Zur Oxydation dieses Kohlenwasserstoffes wurden die drei oben beschriebenen Mangansalzlösungen ver-

wendet. Um die primären Oxydationsprodukte möglichst vor weiterer Oxydation zu schützen, wurde eine verhältnismäßig große Menge Toluol zugegeben, nämlich 100 g. Das Toluol wurde nach Stromunterbrechung mit der Mangansalzlösung durch energisches Rühren innig gemischt und die Temperatur der Lösung bis zum Ende des Prozesses auf 55° gehalten. Schon bald nach dem Eintragen des Kohlenwasserstoffes trat Aufhellen der braun gefärbten Lösung ein und nach zehn Minuten war die rote Farbe in schmutzig Grüngelb übergegangen.

Nach längerem Stehenlassen wurde die ölige Schicht von der Mangansalzlösung getrennt und das schwach sauer reagierende, ferner stark nach Aldehyd riechende Öl mit Natriumbikarbonatlösung (zum Schluß Natriumkarbonat) bis zum Verschwinden der sauren Reaktion geschüttelt. In dieser Karbonatlösung konnten jedoch organische Säuren nicht nachgewiesen werden.

In dem nun neutral reagierenden Öl entstand zum Unterschiede der Versuche im ersten Teil der Arbeit beim Schütteln mit konzentrierter Natriumbisulfitlösung ein weißer, fester Körper in größerer Menge, der durch Absaugen von der Flüssigkeit getrennt wurde. Die wässrige Lösung schied beim Versetzen mit überschüssigem Natriumkarbonat ein gelbliches Öl ab. Nach der Destillation im Wasserdampfstrom wurde das aus einer öligen und einer wässrigen Schicht bestehende Destillat in der Scheidebürette getrennt und die wässrige Lösung mit Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung wurde mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet, der Äther verdunsten lassen und der Rückstand mit dem übrigen Körper vereinigt. Daß dieses Öl Aldehydeigenschaften besitzt, bewies die Tatsache, daß es eine ammoniakalische Silberlösung reduzierte und mit konzentrierter Natriumbisulfitlösung beim Zusammenreiben sofort einen Niederschlag bildete. Es wurde in einer Menge von 4,5 g

gewonnen. Durch die Einwirkung von Luftsauerstoff wurde das Öl schon nach wenigen Stunden in eine weiße, kristallisierte Masse von saurer Eigenschaft verwandelt. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser schmolz der Körper bei 120°, dem Schmelzpunkt der Benzoësäure. Das mittelst Natriumbisulfit isolierte Öl war also Benzaldehyd.

Es war nun interessant zu erfahren, ob bei diesem Versuch auch ein Kondensationsprodukt entstanden war. Zu diesem Zwecke wurde das von Benzaldehyd befreite Öl im Vakkuum destilliert. Die Hauptmenge ging bei 13 mm Druck bei einer Temperatur zwischen 20 und 30° über und bestand aus Toluol. Einige Tröpfchen, die zwischen 60 und 80° destillierten, erwiesen sich als Benzaldehyd; dann stieg die Temperatur wieder und es wurde zwischen 125 und 150° (b = 13 mm) eine Fraktion erhalten, welche in einer Menge von 1,5 g vorlag und schon diesem Siedepunkt entsprechend nichts anderes als Methyldiphenylmethan sein konnte. Ihr ganzes Verhalten bestätigte auch diese Ansicht.

Vergleicht man nun die Endprodukte des elektrolytisch oxydierten Toluols mit den bei diesem Prozeß erhaltenen, so sieht man, daß im ersten Falle als Hauptprodukt Diphenylmethan und als Nebenprodukte geringe Mengen Aldehyd oder Säure entstanden sind, während im letzteren Falle gerade das Gegenteil eingetreten ist.

Eine Erklärung hierfür bietet folgende Überlegung: Bei der elektrolytischen Oxydation der aromatischen Kohlenwasserstoffe ist als Zwischenprodukt ein Alkohol entstanden, der, weil kein Überschuß an Oxydationsmitteln vorhanden, durch den kondensierenden Einfluß der Schwefelsäure bei Gegenwart von unverändertem Ausgangsmaterial mit diesem zu einem Diphenylmethan vereinigt wurde. Ganz anders aber sind die Verhältnisse

bei der chemischen Oxydation durch die elektrolytisch oxydierte Mangansulfatlösung. Es ist hier eine große Menge reaktionsfähiger Mangansalze vorhanden, die sofort nach Bildung von Alkohol diesen zu Aldehyd weiter oxydiert, da diese Oxydation viel leichter erfolgt als die des Kohlenwasserstoffs. Doch scheint dieser Prozeß mit der Verdünnung des Oxydationsmittels nicht mehr quantitativ zu verlaufen, so daß auch das Kondensationsprodukt entsteht.

o-Nitrotoluol.

Da die Versuche mit den beiden Nitrotoluolen so ganz abweichende Resultate gegenüber dem Toluol, o-Xylol usw. ergeben haben, so wurde auch dieser Körper mit Mangandisulfatlösung ohne Stromeinleitung behandelt. Bei der Elektrolyse der Mangansulfatlösung wurde nach $1\frac{1}{2}$ Stunden der Strom unterbrochen, da die braune Farbe der Lösung nicht mehr intensiver wurde. Dann wurden 15 g o-Nitrotoluol kräftig eingerührt. Der gleiche Prozeß wurde mit einer weiteren Portion wiederholt.

Obgleich die Anordnung dieselbe war wie beim Versuch mit Toluol, war diesmal selbst nicht nach $2\frac{1}{4}$stündigem Rühren eine Entfärbung der Anodenflüssigkeit zu erzielen. Die anfangs dunkelbraune Farbe der Mangansalzlösung hatte lediglich $\frac{1}{4}$ Stunde nach Beginn des Prozesses einer tief dunkelroten Tönung Platz gemacht. Dagegen hatte sich allmählich, besonders beim Abkühlen, ein starker Niederschlag glänzender, dunkelbrauner Kriställchen ausgeschieden. Dieselben mußten wohl für Manganisulfat gehalten werden. Ich brachte einige Kriställchen unter das Mikroskop und ließ dann einen Tropfen Wasser zufließen; sofort bei Berührung

trat die Bildung eines braunen Niederschlags ein. Versetzt man die Kristalle mit nicht zu verdünnter Schwefelsäure, so lösen sie sich mit roter Farbe auf. Diese Eigenschaften kommen tatsächlich auch dem Manganisulfat zu. Da unter dem Mikroskop auch weiße Kristalle bemerkbar waren, bestand der ausgeschiedene Kristallbrei aus einem Gemenge von Mangano- und Manganisulfat.

Das im Scheidetrichter von der Anodenflüssigkeit getrennte Öl besaß die gelbe Farbe des o-Nitrotoluols und war nicht mit harzigen Klümpchen durchsetzt. Dasselbe reagierte schwach sauer und wurde deshalb mit Natriumbikarbonatlösung bis zum Eintreten neutraler Reaktion geschüttelt. Der Trockenrückstand der abgetrennten Karbonatlösung wurde zur Isolierung organischer Säuren mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure versetzt, hierauf wurde mit Äther ausgezogen und der getrocknete, ätherische Extrakt verdunsten lassen. Es hinterblieb jedoch kein Rückstand; infolgedessen waren bei der Oxydation des o-Nitrotoluols aromatische Säuren nicht gebildet worden.

Zwecks Prüfung auf Aldehyde wurde das Öl mit konzentrierter saurer Natriumsulfitlösung behandelt, wobei aber in der Sulfitlösung keinerlei Ausscheidung eines kristallisierten Körpers konstatiert werden konnte. Als sie nun nach Zugabe überschüssigen Natriumbikarbonats mit Wasserdampf destilliert wurden, erhielt ich zwar ein schwach nach Aldehyd riechendes, jedoch vollkommen klares Destillat, das weder mit ammoniakalischer Silberlösung eine Silberabscheidung, noch mit Aceton und wenig Natronlauge Indigobildung gab. Da nun befürchtet wurde, daß bei der Wasserdampfdestillation der Aldehyd zersetzt worden ist, wurde der im Kolben verbliebene Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und abermals destilliert. Tatsächlich ging ein schwach getrübtes Destillat über, dessen getrockneter,

ätherischer Extrakt nach Verflüchtigung des Äthers eine geringe Menge eines kristallisierten gelben Körpers von saurer Reaktion zurückließ. Es schien also wirklich etwas o-Nitrobenzaldehyd gebildet worden zu sein.

Das nach dem Behandeln mit saurem Sulfit getrocknete Öl destillierte im Vakkuum (12 mm) zwischen 90 und 95° vollständig über und bestand folglich aus unverändertem o-Nitrotoluol. Kondensation ist daher bei der Oxydation des Ausgangsmaterials nicht eingetreten.

Was die Vorgänge bei der Vermischung des Kohlenwasserstoffs mit der elektrolysierten Mangansalzlösung anbetrifft, so läßt sich folgendes sagen. Schon während des Zusammenrührens der beiden Flüssigkeiten war durch das Aufhellen der Mangansalzlösung erkenntlich, daß eine Reaktion stattfand, wobei jedoch auffiel, daß das Mangandisulfat nur zu Manganisulfat reduziert wurde. Die Verarbeitung der organischen Körper zeigte, daß nur sehr geringe Mengen von Oxydationsprodukten des o-Nitrotoluols gewonnen wurden. Daraus könnte nun geschlossen werden, daß bei der elektrolytischen Oxydation der Mangansalzlösung nur sehr wenig Mangandisulfat gebildet wird. Dies steht aber mit den Ergebnissen des folgenden, mit p-Nitrotoluol ausgeführten Versuches in Widerspruch. Es muß demnach bei diesem Prozeß der größere Teil des Disulfates zur Verbrennung des Kohlenwasserstoffes verbraucht werden.

p-Nitrotoluol.

Nachdem der Versuch mit o-Nitrotoluol so geringe Erfolge ergeben hatte, war es mir interessant zu erfahren, welchen Einfluß die zur Methylgruppe in p-Stellung befindliche Nitrogruppe auf den Oxydationsprozeß ausübt. Das bei diesem Versuch verwendete p-Nitrotoluol schmolz bei 52°.

50 g p-Nitrotoluol wurden mit 5 Portionen (à 250 ccm) oxydierter Mangansalzlösung (1¼ Stunden elektrolysiert, bis zur dunklen Braunfärbung) bei 60° kräftig durchgerührt. Nach ungefähr ¾ Stunden war die Mangansalzlösung rot gefärbt unter Abscheidung eines roten, kristallinischen Niederschlages. Auch hier nahm die Färbung selbst nach 2stündigem Rühren nicht ab. Nach Abkühlung der Flüssigkeit wurde abgesaugt und der aus Manganisulfat und dem erstarrten organischen Körper bestehende Niederschlag mehrmals mit Äther ausgezogen. Dieser ätherische Auszug wurde zuerst mit saurer Natriumkarbonat- und dann mit saurer Natriumsulfitlösung behandelt.

Der Trockenrückstand der Karbonatlösung wurde nach dem Pulverisieren mit Äther extrahiert (zur Entfernung mitgerissenen p-Nitrotoluols), dann mit verdünnter Schwefelsäure im Überschuß versetzt und der ausgefallene, seidenglänzende Körper abgenutscht; nach dem Decken mit etwas Wasser wurde er auf dem Tonteller getrocknet in einer Ausbeute von ca. 3,5 g erhalten. Das Produkt reagierte sauer und gab mit Bikarbonatlösung versetzt Kohlensäureentwicklung. Nach einmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol schmolz die Säure bei 235°; sie ist also p-Nitrobenzoësäure. (Sm. P. 238°.)

Aus der mit Natriumkarbonat zersetzten Sulfitlösung konnte bei der Wasserdampfdestillation nur ein schwach nach Aldehyd riechendes, farbloses Destillat gewonnen werden, welches mit ammoniakalischer Silberlösung nach mehrstündigem Stehen eine geringe Silberabscheidung gab.

Die von Säuren befreite ätherische Lösung wurde nun nach Entfernung des Äthers im Vakuum destilliert. Zu diesem Zwecke wurde das 1 cm weite Ansatzrohr eines Erlmeyerkolbens an den Hals eines zweiten, welcher als Vorlage diente, angeschmolzen. Bei einem

Druck von 13 mm und zwischen 108 und 109° ging die ganze Masse bis auf einen kleinen Rest über. Da sowohl der aus Äther umkristallisierte Rückstand, als auch das Destillat bei 50° schmolz, bestanden beide Teile aus unverändertem p-Nitrotoluol. (Sm. P. 52°.) Ein Diphenylmethan war also nicht gebildet worden.

Das Ergebnis des Versuches zeigt, daß auch das p-Nitrotoluol schwer zu oxydieren ist, denn das bei der Reaktion entstehende Manganisulfat wirkt auf den Kohlenwasserstoff nicht oder nur sehr langsam ein. Infolgedessen kann die Bildung der p-Nitrobenzoësäure nur dem Vorhandensein des Mangandisulfats zugeschrieben werden. Den erhaltenen 3,5 g Säure entspricht rund 1 g Sauerstoff (5 Portionen Mn-Lösung). Nimmt man nun an, daß in den 5 oxydierten Manganlösungen 4 g Sauerstoff aufgespeichert waren, so sind also theoretisch nur 25 % des disponiblen Sauerstoffs zur Oxydation des Kohlenwasserstoffs zur Säure verbraucht worden.

o-Xylol.

Schließlich wurden noch Versuche mit o- und p-Xylol ausgeführt und zu diesem Zweck 4mal je 10 g o-Xylol mit 4 Portionen der Mangansalzlösung durchgerührt. Die Temperatur wurde zwischen 50 und 60° gehalten. Schon bald nach dem Vermischen der beiden Flüssigkeiten trat Aufhellen der braunen Mangandisulfatlösung ein, indem sie sich innerhalb 30—40 Minuten entfärbte (orangefarben); als Zwischenprodukt bei der Reduktion der Mangansalzlösung wurde auch rotes Manganisulfat gebildet.

Nach der im Scheidetrichter erfolgten Trennung des rot gefärbten Öles von der schwefelsauren Lösung wurde dieselbe noch mit Äther ausgeschüttelt und der Extrakt mit dem Öl vereinigt. Beim Behandeln der ätherischen

roten Lösung mit Natriumbikarbonatlösung ging die rote Farbe in die Karbonatlösung über, während sich die ätherische Lösung schön goldgelb färbte. Die zur Trockne eingedampfte Bikarbonatlösung wurde nach dem Pulverisieren des gelblich gefärbten Rückstandes mit Äther extrahiert und nach Abgießen des letzteren mit verdünnter Schwefelsäure im Überschuß versetzt. Hierbei fiel ein kristallisierter, brauner Körper in einer Menge von 0,5 g aus, welcher Natriumbikarbonatlösung unter Kohlensäureentwicklung zersetzte. Da das Produkt auch nach zweimaligem Umkristallisieren aus Wasser bei 100° schmolz, ist es als o-Toluylsäure (Sm. P. 102°) zu betrachten.

Aus dem Ätherextrakt des Trockenrückstandes schieden sich beim Verdunsten nur geringe Mengen eines braunen, schmierigen Körpers ab.

Die Bisulfitlösung, mit welcher das Öl ausgeschüttelt wurde, war nach dem Übersättigen mit Natriumbikarbonat infolge Ausfallens eines nach Aldehyd riechenden Körpers getrübt. Zur Identifizierung desselben wurde er in Äther gelöst, ein Teil des Rückstandes nach Verdunsten des Äthers in Wasser in der Hitze gelöst und nach dem Abkühlen (Emulsionbildung) mit einer ammoniakalischen Silberlösung schwach erwärmt, wobei sich schwarzes Silber ausschied. Ein Tropfen des Öles mit konzentrierter Natriumbisulfitlösung verrieben gab die für Aldehyd charakteristische, kristallisierte Doppelverbindung. Der Rest des Öles wurde an der Luft oxydieren lassen und von dem erhaltenen, festen Produkt nach dem Umkristallisieren aus Wasser der Schmelzpunkt bestimmt. Derselbe ergab 102—103°, den Schmelzpunkt der o-Toluylsäure. Der gewonnene Aldehyd war folglich o-Toluylsäurealdehyd.

Bei der Vakkuumdestillation des von Aldehyd und Säure befreiten Öles ging bei 12 mm Druck bei 30—45°

unverändertes o-Xylol über, während zwischen 45 und 80° einige Tropfen destillierten, die sich als Aldehyd erwiesen. Hierauf trat bei weiterer Temperatursteigerung unter starkem Schäumen Zersetzung ein. Der Rückstand war ein dunkler, brenzlich riechender Körper, harziger Natur.

Das entsprechende Diphenylmethanderivat ließ sich nicht erhalten.

p-Xylol.

Unter denselben Bedingungen wie beim o-Xylol wurden 50 g p-Xylol oxydiert. Die Mangansalzlösung war nach $^1/_2$ Stunde rot und nach einer weiteren $^1/_4$ Stunde vollständig entfärbt.

Die ätherische Lösung des Öles war diesmal gelb gefärbt, und da sie saure Reaktionen zeigte, wurde so lange mit Natriumbikarbonatlösung geschüttelt, bis dieselbe neutral reagierte. Aus der Bikarbonatlösung wurden 1,5 g einer Säure gewonnen, welche nach dem Umkristallisieren aus Wasser bei 177°, dem Schmelzpunkt der p-Toluylsäure, schmolz.

Mit konzentrierter Natriumbisulfitlösung geschüttelt schied sich sofort ein kräftiger Niederschlag aus, der nach dem Abnutschen und Trocken in einer Menge von 20 g vorlag. Durch Natriumbikarbonatlösung wurde die Bisulfitverbindung zersetzt und das ausgeschiedene aldehydisch riechende, gelbliche Öl mittelst ammoniakalischer Silberlösung geprüft. Die Silberabscheidung bestätigte das Vorhandensein eines Aldehyds. Nach Oxydation des Öles an der Luft schmolz die kristallisierte Masse, aus Wasser umkristallisiert, bei 177°, welcher Schmelzpunkt der p-Toluylsäure zukommt.

Nachdem nun dem ätherischen Auszug der Anodenflüssigkeit Säure und Aldehyd entzogen war, wurde nach dem Abdestillieren des Äthers der ölige Rückstand im

Vakuum fraktioniert destilliert. Die erste Fraktion, welche bei 10 mm Druck und 25—30° erhalten wurde, war p-Xylol. Außerdem gingen bei 80° einige Tröpfchen Aldehyd über und bei noch stärkerem Erhitzen trat unter Temperaturerniedrigung Zersetzung des zähen, braunen Rückstandes ein, der daraufhin nicht weiter untersucht wurde. Kondensationsprodukte waren also nicht gebildet worden.

Bei diesem Versuch fällt die große Ausbeute an Aldehyd ins Auge; denn 20 g der Bisulfitverbindung entsprechen 10 g Aldehyd. Nimmt man nun in jeder oxydierten Mangansalzlösung (Tabelle S. 54) rund 0,8 g disponiblen Sauerstoff an, so berechnen sich für 5 Lösungen 4 g Sauerstoff. Um diese Menge Sauerstoff in der Manganlösung aufzuspeichern, wurde ein Strom von 2,5 Amp. durch die Lösung geschickt, wodurch während einer Zeit von 6,25 Stunden $2{,}5 \times 1{,}25 \times 5 \times 0{,}2983 = 4{,}66$ g Sauerstoff erzeugt wurden.

Zur Oxydation von p-Xylol zu 10 g Aldehyd sind 2,67 g Sauerstoff notwendig, so daß demnach eine Stromausbeute von 57,5 % erzielt wurde.

Zusammenfassung.

Wie aus den Versuchsreihen hervorgeht, werden bei der Elektrolyse eines Gemisches von Kohlenwasserstoff und Mangansalzlösung neben einer nicht unbeträchtlichen Verbrennung des Kohlenwasserstoffes zu Kohlensäure und Kohlenoxyd als Hauptprodukt Diphenylmethan erhalten, während als Nebenprodukte Spuren von Aldehyden und kleine Mengen von aromatischen, wie aliphatischen Säuren isoliert werden konnten. Harzbildung ist wie bei vielen organischen Prozessen auch hier nicht unbedeutend.

Auffallend ist, daß bei den o- und p-Nitrotoluolen

die Bildung von Kondensationsprodukten nicht stattgefunden hat.

Führt man nun aber die Mangansulfatlösung durch Elektrolyse für sich in $Mn(SO_4)_2$ über und oxydiert mittelst dieser die Kohlenwasserstoffe, so tritt in der Hauptsache Oxydation zu Aldehyd und Säure ein, und nur in einem Falle, nämlich bei der Oxydation des Toluols, konnte außerdem Methyldiphenylmethan isoliert werden. Ferner machten auch die o- und p-Nitrotoluole darin eine Ausnahme, daß nur sehr geringe Mengen Aldehyd und Säure entstanden waren.